

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CAROLINE CASTRO SOUZA

**ESPECTROSCOPIA EM IMPLANTODONTIA: REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA E ANÁLISE DE AMOSTRAS**

Rio de Janeiro - RJ

2017

CAROLINE CASTRO SOUZA

**ESPECTROSCOPIA EM IMPLANTODONTIA: REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA E ANÁLISE DE AMOSTRAS**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Bacharel em
Física Médica na Universidade Federal do
Rio de Janeiro. Área de concentração:
Física Médica

Orientador: Prof. Dr. Odair Dias Gonçalves

Rio de Janeiro
2017

CAROLINE CASTRO SOUZA

ESPECTROSCOPIA EM IMPLANTODONTIA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ANÁLISE DE AMOSTRAS

Relatório final, apresentado a
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte das exigências para a
obtenção do título de Bacharel em Física
Médica.

Rio de Janeiro, ____ de _____ de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Odair Dias Gonçalves
Instituto de Física – UFRJ

Prof. Dr. Hugo Milward Riani de Luna
Instituto de Física – UFRJ

Prof. Dra. Lúcia Helena Coutinho
Instituto de Física – UFRJ

Prof. Dra. Sonia Groisman
Faculdade de Odontologia – UFRJ

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus irmãos Maurício e Matheus, que são a razão do meu esforço diário em me tornar uma excelente profissional. Eles são o motivo da minha busca incessante pelo caminho do conhecimento e por mostrar que este é o melhor caminho que pode ser traçado.

Dedico este trabalho ao brilho nos olhos do meu irmão Maurício ao dizer que seguiria meus passos e à alegria na voz do caçula Matheus ao me contar as notas altas que atingiu no colégio. Esses momentos me deram forças para continuar em meio a tantas turbulências passadas durante o curso.

Por fim, dedico essa monografia a todos os irmãos e pais que lutam diariamente para alcançar o melhor para os seus familiares e se tornar um bom exemplo para eles.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família: aos meus queridos avós Beatriz e Antônio, que são meus modelos de honestidade e caráter, e Maria e Osvaldo, os quais eu admiro muito e contribuíram imensamente na minha criação; meus tios Josiane e Cedric, que me apoiaram e possibilitaram a realização do meu sonho de cursar física médica; aos meus demais familiares, pelo suporte em diversos momentos; e principalmente ao meu companheiro Igor, que tornou a minha jornada mais leve e agradável, me apoiando e encorajando em todos os momentos.

Aos meus professores: Carla Bonifazi, por lecionar com maestria e por me incentivar a alcançar os meus objetivos; Simone Coutinho, por aceitar o desafio de me orientar durante a faculdade; Odair Dias Gonçalves, por todo o suporte, acadêmico e emocional, e pelos esforços constantes na melhoria do curso de física médica da UFRJ; aos professores Ribamar Reis, Nathan Bessa, Carlos Zarro, Luca Moriconi, Hugo Luna, Joaquim Lopes e Bruno Mota, pela paciência ao me orientarem nas disciplinas que foram o pilar da minha formação; Cláudio Lenz, pela confiança e amizade; e, finalmente, ao professor Tiago Sanchez, pela insistência em desconstruir os estereótipos da física médica e mostrar que a profissão não se restringe à área clínica.

Aos secretários Rodrigo e Rafael, que sempre estiveram dispostos a resolver os problemas que encontrei pelo caminho, e por se empenharem tanto ao realizarem seu trabalho.

Aos colaboradores Elizabeth Eugênio de Mello Oliveira, Joselaine Cázerez, José Luiz Mantovano e Amanda Garcez por disponibilizarem seu tempo e equipamentos para essa pesquisa.

Aos meus amigos queridos: Micaela, Maíra, Jéssica, Mylena, Lucas e Guilherme, por dividirem a experiência comigo e por terem alegrado os meus dias na universidade. E a todos os colegas de curso pelo companheirismo.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

RESUMO

Com o envelhecimento da população, há aumento no número de edêntulos. Uma das formas de correção de problemas de perda de dentes é através da utilização de implantes dentários. Por sua alta biocompatibilidade, o titânio é o material mais utilizado como substrato dos implantes: uma camada de óxido de titânio formada quando o metal é exposto na atmosfera é responsável pelo aumento na osseointegração, ampliando as chances de sucesso do procedimento. Outra técnica possível para melhorar e acelerar a osseointegração são tratamentos de superfície dos implantes, contudo esse método não é isento de riscos, uma vez que pode inserir contaminantes nas peças, prejudicando assim o resultado global do procedimento. Para entender o efeito do implante no tecido biológico, são necessárias técnicas de caracterização de superfície. A partir de uma revisão bibliográfica foi possível notar que, apesar de haver concordância sobre a relação entre parâmetros de superfície e osseointegração, não existe um consenso entre os efeitos dos contaminantes na resposta biológica ao implante (dos cinco trabalhos investigados no quesito de contaminantes, dois não informam os efeitos destes, um conclui que os contaminantes não causam problemas, um afirma que incorporações causam prejuízo ao sucesso do implante, sem deixar claro como, e apenas um dos autores associa a presença de elementos contaminantes a efeitos específicos na biocompatibilidade) e não há uniformidade nos estudos de caracterização (não existe padronização no manuseio ou na região analisada do implante, nem sequer nas técnicas utilizadas, mesmo quando autores utilizam a mesma técnica, pode haver variação dos parâmetros). Em função destas inconsistências, fica clara a necessidade de se fazer uma intercomparação dos componentes encontrados com técnicas diferentes e tentar se estabelecer um protocolo de medidas em cada um dos equipamentos mais utilizados. O objetivo deste trabalho é investigar essas questões com base em duas vertentes: uma revisão detalhada da literatura e medidas aprofundadas para testar as técnicas de EDS, XPS e XRD. Para tanto, utilizamos dois implantes descartados, buscando analisar as composições obtidas em diferentes regiões da superfície do implante, no caso do EDS, e em diferentes profundidades no XPS. Os resultados sugerem que a técnica de EDS é mais indicada para a verificação dos componentes de superfície em maior concentração,

o XPS mostrou-se adequado para análise de revestimentos e de contaminantes de superfície, enquanto a técnica de XRD é indicada para análise do substrato do implante. Existem indícios de que o silício é um contaminante de superfície. Conclui-se que, devido à conveniência entre os equipamentos e suas aplicações, existe a necessidade de estabelecer testes e protocolos de análises específicos visando garantir a comparação entre os estudos.

Palavras-chave: EDS, XPS, XRF, implantes dentários, caracterização química.

ABSTRACT

With the aging of the population, there is an increase in the number of edentulous. One way to correct tooth loss problems is through the use of dental implants. Because of its high biocompatibility, titanium is the most used substrate material of implants: a layer of titanium oxide created when the metal is exposed to the atmosphere is responsible for enhance osseointegration, increasing the procedure success rates. Another technique used to improve and accelerate osseointegration is implant surface treatments, however this method is not risk free since it can insert contaminants into the samples, thus damaging the overall result of the procedure. To understand the effect of implant properties on biological tissue, surface characterization techniques are required. From a bibliographical review, it was possible to note that, although there is agreement on the relationship between surface parameters and osseointegration, there is no consensus between the effects of the contaminants on the biological response to the implant (of the five studies about contaminants investigated, two of them have not informed the contaminants effects, one concludes that contaminants does not affect success rates at all, one claim that incorporation could lead to failure, and only one of the authors associates the presence of contaminants with specific effects in the biocompatibility), there is no uniformity in the characterization studies (there is no standardization in the samples handling, the analyzed region of the implant, nor on the techniques used: even when authors use the same technique, there may be variation of the parameters). Due to these inconsistencies, it was evident the need to make an intercomparison of the components found with different techniques and try to establish a protocol of measurements in each one of the most used equipment. The present study aims to investigate these needs based on two directions: a detailed review of the literature and in-depth sample analysis to test EDS, XPS and XRD techniques, using two discarded implants, analyzing the composition obtained in different regions of the surface of the implant, in the case of EDS, and in different depths in the XPS. The results suggest that the EDS technique is better suited for the verification of surface components in higher concentration, XPS was appropriate for analysis of coatings and surface contaminants, while the XRD technique is indicated for analysis of the substrate implant. There are evidences that silicon is a surface contaminant. It is

concluded that due to the convenience between the equipment and its applications, there is a need to establish tests and protocols of specific analyzes to ensure the comparison between the studies.

Key words: EDS, XPS, XRF, dental implants, chemical characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Espectro típico de amostra de solo analisado com EDS.....	20
Figura 2 - Espectro contagens por energia de ligação do TiN oxidado obtido por XPS. O espectro de alta resolução possibilita a deconvolução dos picos em seus componentes elementares.....	21
Figura 3 - Diagrama do equipamento de XRD.....	23
Figura 4 - Tela fornecida pelo programa de análise de elementos com o equipamento de XRD.....	23
Figura 5 - Regiões do implante.....	37
Figura 6 - Posicionamento dos implantes no suporte para medida com EDS.....	38
Figura 7 - Posicionamento das amostras no equipamento de XPS.....	39
Figura 8 - Geometria de medida do implante 1 no equipamento de XRD.....	40
Figura 9 - Geometria de medida do implante 2 no equipamento de XRD.....	41
Figura 10 - Espectro obtido com a técnica de EDS para o Implante 1.....	42
Figura 11 - Espectro obtido com a técnica de EDS para o Implante 2.....	42
Figura 12 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 1, região apical: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.....	44
Figura 13 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 1, região da rosca: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.....	45
Figura 14 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 2, região apical: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.....	46
Figura 15 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 2, região de rosca: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.....	46
Figura 16 - Padrão de difração da amostra denominada Implante 1.....	52
Figura 17 - Padrão de difração da amostra denominada Implante 2.....	52
Figura 18 - Efeito Fotoelétrico. Modificado de Khan: The Physics of Radiation Therapy.....	60
Figura 19 - Representação de uma transição eletrônica, resultando na emissão de Raio-X característico.....	61
Figura 20 - Raios-X característicos originados nas transições entre níveis e subníveis eletrônicos.....	62
Figura 21 - Espalhamento de elétrons em um meio.....	63
Figura 22 - Representação da Lei de Bragg.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração atômica dos elementos determinada por análise de EDS.	43
Tabela 2 - Energia de ligação dos elementos presentes no implante 1.....	48
Tabela 3 - Energia de ligação dos elementos presentes no implante 2 antes e depois da erosão com íons de argônio.....	48
Tabela 4 - Concentração atômica dos elementos presentes no implante 1 antes e depois da erosão com íons de argônio.....	50
Tabela 5 - Concentração atômica dos elementos presentes no implante 2 antes e depois da erosão com íons de argônio.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

AES: Espectroscopia por elétrons de Auger

Al: Alumínio

Am: Amerício

B: Boro

C: Carbono

Ca: Cálcio

Cl: Cloro

cpTi: Titânio comercialmente puro

EDS: Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia

eV: elétron-Volt

F: Flúor

Hz: hertz

IEN: Instituto de Engenharia Nuclear

kcps: quilocontagem por segundo

kV: quilovolt

kW: quilowatt

mA: miliampere

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão

Mg: Magnésio

mm: milímetro

µm: micromêtro

N: Nitrogênio

Na: Sódio

nm: nanômetro

O: Oxigênio

P: Fósforo

SB: Pesquisa Nacional de Saúde Bucal

Si: Silício

SSD: Silicon Drift Detector

SUS: Sistema Único de Saúde

Ti: Titânio

ToF-SIMS: Espectroscopia de massa por íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS)

TPS: Pulverização de Plasma de Titânio

V: Vanádio

WDXRF: Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

XRD: Difração/Difratômetro de Raios-X

XRF: Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X

Zn: Zinco

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
2	Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica.....	19
2.1	Fundamentos de Espectroscopia.....	19
2.1.1	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS).....	19
2.1.2	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	20
2.1.3	Difratômetro de Raios-X (XRD).....	21
2.2	Osseointegração, Tratamentos de Superfície e Revestimentos.....	24
2.3	Sobre Características Químicas de Superfície.....	28
2.4	Sobre Contaminantes.....	34
3	Materiais e Métodos.....	37
3.1	Amostras.....	37
3.2	EDS.....	38
3.3	XPS.....	39
3.4	XRD.....	39
4	Resultados e Discussão.....	42
4.1	EDS.....	42
4.2	XPS.....	47
4.3	XRD.....	51
5	Conclusão.....	53
	Referências.....	55
	Apêndice A – Fenômenos Físicos.....	59
	A.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria.....	59
	A.2 Interação de Elétrons com a Matéria.....	62
	A.3 Lei de Bragg.....	64
	Apêndice B – Energia de Ligação em XPS.....	66

1 Introdução

Com o envelhecimento da população, há aumento no número de edêntulos. Segundo a Pesquisa Nacional de Saúde Bucal (SB 2010), a proporção de indivíduos com necessidades de próteses dentárias entre os adolescentes é de 13,7%, para os adultos é de 68,8%, enquanto que para os idosos atinge 92,7%. Os dados dessa pesquisa foram fundamentais para políticas de financiamento de implantes osseointegrados no Sistema Único de Saúde brasileiro (SUS), cujo número de procedimentos realizados entre janeiro e setembro de 2017 já supera o total de procedimentos em todo o ano de 2016 (DATASUS). O número de pesquisas na área de implantodontia tende a crescer com o aumento da demanda deste procedimento.

A história dos implantes pode ser traçada até civilizações antigas, há mais de 2000 anos, em que materiais eram utilizados com o objetivo de reparar a perda de dentes. Os egípcios antigos e outros povos utilizavam ouro para envolver e estabilizar dentes. Os maias, em cerca de 600 d.C., utilizavam conchas para substituir dentes perdidos, sendo esta a primeira evidência de implantes dentários. Ao longo dos anos, outros materiais foram usados, como dentes de cadáveres, cápsulas de prata, porcelana, tubos de irídio e diversas ligas metálicas, além de aço inoxidável (Abraham, 2014).

No início dos anos 1960, enquanto estudava as propriedades de cura e regeneração do osso, Brånemark descobriu a habilidade do tecido ósseo de crescer próximo ao titânio aderindo-se ao metal sem que este fosse rejeitado, chamando esse processo de “osseointegração”. A partir da sua descoberta, Brånemark começou a fazer uso do titânio em implantes, principalmente, dentários (Brånemark, 1983).

Atualmente os implantes dentários são tipicamente feitos de titânio comercialmente puro (cpTi) no grau 4 por possuir alta biocompatibilidade, resistência à corrosão e, quando exposto à atmosfera, formar uma fina camada de óxido de titânio (TiO₂) na superfície, com espessura variando entre 1 e 20 nm, que funciona como um suporte para a matriz óssea (Triplett et al., 2003). O grau de pureza do titânio é caracterizado pela presença de materiais como oxigênio, carbono e ferro. No grau 4, a concentração máxima de elementos diferentes de titânio deve ser 1,045% (concentração máxima: Fe: 0,5%, O₂: 0,4%, C: 0,08%, H: 0,015%, N: 0,05%

e Ti: restante), de acordo com a especificação padrão para titânio não ligado, para aplicações de implantes cirúrgicos da *American Society for Testing Materials* (ASTM F67). Ligas de Ti, principalmente Ti6Al4V, também são utilizadas devido a sua maior resistência à fadiga e compressão, quando comparada ao cpTi (Le Guehennec *et al.*, 2007). Outros materiais utilizados são cerâmicas, como a hidroxiapatita, pois apesar de sua baixa resistência elas apresentam alta biocompatibilidade (Seth and Kalra, 2013) e são comumente utilizadas como revestimentos de implantes (Triplett *et al.*, 2003).

Vários parâmetros do implante afetam a sua taxa de sucesso, entre eles: formato, tamanho, composição química da superfície e características topográficas, além de outras características. Um dos fatores mais importantes para o sucesso dos implantes é a biocompatibilidade (Seth and Kalra, 2013), essa propriedade envolve compatibilidade entre o material implantado e o tecido e a habilidade do conjunto de desenvolver uma função específica, sendo dependente de propriedades físicas, químicas e mecânicas do material e também da aplicação em que este é utilizado.

Nos implantes dentários, a biocompatibilidade é avaliada pelo grau de osseointegração (Vidyasagar and Apse, 2004). Os fatores que afetam a osseointegração são: material, design e tratamento de superfície do implante, condição do osso, técnica cirúrgica e as condições de implantação (Albrektsson *et al.*, 1981). Uma vez que o material entra em contato com o tecido, haverá uma resposta biológica, que se dará pela interação com a superfície do material implantado (Le Guehennec *et al.*, 2007), sendo de grande importância as suas características químicas e topográficas para garantir o sucesso do implante (Subramani *et al.*, 2009).

Diversos tratamentos de superfície de implantes foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar e acelerar o processo de osseointegração. Esses tratamentos podem levar à incorporação de elementos contaminantes, que pode estar diretamente relacionada ao insucesso clínico (Le Guehennec *et al.*, 2007). Por este motivo, existe grande interesse nas técnicas de caracterização de superfície. Estas técnicas têm um papel muito importante no sentido de mapear os elementos que compõem os implantes e a maneira em que são incorporados. Não existe, no entanto, uma padronização nos processos de análises químicas (Wenneberg e Albrektsson, 2009 e Ehrenfest *et al.*, 2010).

A possível relação entre o insucesso dos implantes dentários e a composição química dos implantes, além da dificuldade na comparação das técnicas de análise da superfície e sua caracterização química, foram a motivação desse trabalho.

Um projeto multidisciplinar envolvendo pesquisadores do Instituto de Física e da Escola de Odontologia da UFRJ e profissionais implantodontistas está em progresso, com o objetivo de investigar as possíveis causas de insucessos em implantes dentários para, no futuro, recomendar uma regulação para as práticas de implantodontia no Brasil. As linhas de pesquisa do grupo englobam análises físico-químicas, pesquisas sobre diagnóstico e pesquisas estatísticas. O presente trabalho faz parte da vertente físico-química.

Inicialmente realizamos uma revisão sistemática sobre as técnicas de caracterização de superfície de implantes dentários. No entanto, com o desdobramento do projeto percebeu-se a necessidade de avaliar estudos que investigam, além das técnicas de caracterização e os resultados obtidos por meio destas, os parâmetros que influenciam a osseointegração, as alterações nas técnicas de revestimento dos implantes e a consequência das contaminações químicas. Por fim, constatou-se a necessidade de avaliar a bibliografia disponível sobre implantodontia para verificar como os aspectos físico-químicos podem ser relacionados ao insucesso dos implantes. Posto isso, optamos por revisão bibliográfica ampla, porém não-sistemática, uma vez que a primeira opção restringiria o número de fontes devido à necessidade de se estabelecer critérios de busca e seleção de artigos, perdendo assim outras informações que podem ser importantes para a avaliação das características químicas.

Foram selecionados artigos publicados nos últimos quinze anos, com quatro ressalvas, sendo elas: Albrektsson et al. (1981), que estabelece parâmetros que influenciam a osseointegração até hoje aceitos como válidos; Morra et al. (1997), que estabelece limites para a concentração de carbono e titânio encontrados na superfície de implantes; Mouhyi et al. (1998), que analisa a composição química de implantes usados; e Albrektsson e Johansson (2001) em que se caracteriza a relação da osseointegração com as respostas biológicas. Os artigos utilizados possuem fator de impacto maior que 1,5 de acordo com o *Journal Citation Reports* (JCR), exceto pelo estudo de Tavares Junior et al. (2012), que foi considerado por reunir uma vasta revisão bibliográfica sobre os agentes contaminantes e suas origens em implantes dentários. Houve uma dificuldade na obtenção de artigos

sobre contaminantes, pois a maioria foi publicada em revistas de acesso restrito. Outro complicador foi a falta de padronização nos estudos de caracterização, o que dificulta a comparação entre eles.

Dessa forma, o primeiro objetivo do presente estudo é rever o status da pesquisa científica em implantodontia no que se refere à caracterização da composição de implantes e seus contaminantes, com cuidadosa revisão da literatura, focando nas técnicas de análise de superfície, suas vantagens e desvantagens, a composição da superfície dos implantes e seus contaminantes e como estas contaminações químicas influenciam a osseointegração e, consequentemente, o sucesso ou insucesso dos implantes. O segundo objetivo foi, através da análise de implantes descartados, utilizando técnicas de Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios-X (XPS) verificar possíveis diferenças nos resultados e comparando-os com a literatura, verificar se os dados disponíveis tomaram os cuidados desejáveis para uma intercomparação efetiva.

2 Conceitos Básicos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo faremos uma descrição das técnicas de caracterização química utilizadas, seguida por uma revisão bibliográfica dividida em osseointegração e tratamentos de superfície, caracterização química e contaminantes. A revisão está incluída nos conceitos básicos, uma vez que os trabalhos são a própria teoria sobre o assunto.

2.1 Fundamentos de Espectroscopia

Neste trabalho, utilizamos três técnicas de espectroscopia que fazem uso de radiação ionizante: espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia, espectroscopia fotoelétrons excitados por Raios-X e difratômetro de Raios-X. Suas características são descritas abaixo.

2.1.1 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de EDS é um método analítico que faz uso do efeito de fluorescência (radiação característica - Apêndice A.1) para determinar a composição de materiais, podendo ser sólidos, líquidos, pó ou outra forma. Trata-se de um método rápido, acurado e não-destrutivo que requer pouca ou nenhuma preparação da amostra.

A figura 1 mostra um espectro típico de uma amostra de solo medida com EDS. As posições dos picos determinam os elementos presentes na amostra (análise qualitativa), enquanto a altura dos picos determina a concentração dos elementos (análise quantitativa) (Brouwer, 2010).

Esta técnica analisa profundidades da ordem de nanômetros (até cerca de 200 nm), por se tratar de estimulação com elétrons, que possuem um baixo poder de penetração (veja Apêndice A.2). A resolução energética de equipamentos de EDS varia entre 150 e 300 eV, considerado inferior a outros métodos de fluorescência, como por exemplo WDS, e à técnica de XPS.

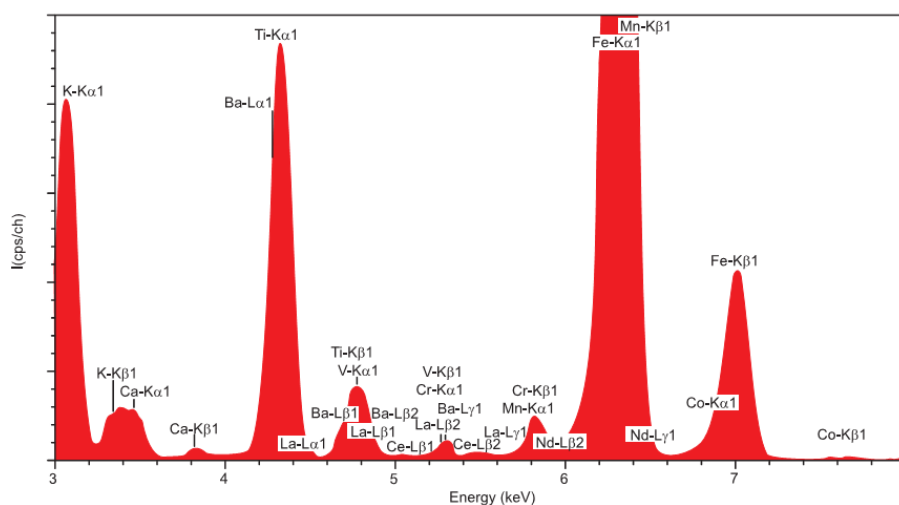


Figura 1 - Espectro típico de amostra de solo analisado com EDS.

2.1.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS faz uso do efeito fotoelétrico (veja Apêndice A.1) para analisar a superfície de materiais de maneira quantitativa, medindo a composição elementar, o estado químico e o estado eletrônico (agregação entre átomos e nível de excitação dos elétrons nos átomos) de elementos existentes no material analisado. Os espectros são obtidos pela irradiação do material com um feixe de raios-X, medindo simultaneamente a energia cinética e o número de elétrons que escapam de uma profundidade entre 0 e 10 nm do material. O feixe de raios-X utilizado normalmente é monocromático, o que permite determinar os elementos que compõem o material pela equação 2 (Apêndice A.1). Equipamentos que utilizam essa técnica requerem alto vácuo ($P \sim 10^{-8}$ mbar) para operar e utilizam fótons de energia da ordem de 1 keV. O material pode ser analisado com ou sem tratamento para a limpeza da superfície ou exposição do substrato, como, por exemplo, fraturas e ataques com feixes de íons. Embora XPS seja uma técnica muito robusta, superfícies curvadas ou com dimensões nanométricas podem causar problemas na quantificação dos elementos. (Hüfner, 2013).

XPS é uma técnica muito sensível que permite ao usuário determinar quantidades relativas e estado químico da maioria dos elementos presentes na superfície da amostra, tanto elementos principais quanto contaminantes variados. O

espectro de alta resolução dessas análises possibilita a determinação de ligações atômicas, esclarecendo a química da superfície. Esta técnica é muito útil, por exemplo no caso de amostras de implantes contendo carbono, pois pode identificar se o elemento é proveniente da atmosfera ou de contaminantes orgânicos (Ehrenfest et al., 2011).

A energia de ligação dos elétrons depende de diversos fatores, entre eles: o elemento do qual o elétron é emitido, o orbital do qual o elétron é ejetado e o ambiente químico do respectivo átomo. Desta forma, é possível determinar estados químicos analisando o espectro obtido no XPS. Um espectro típico é representado na figura 2 (Thermo Fisher Scientific, 2013-2017).

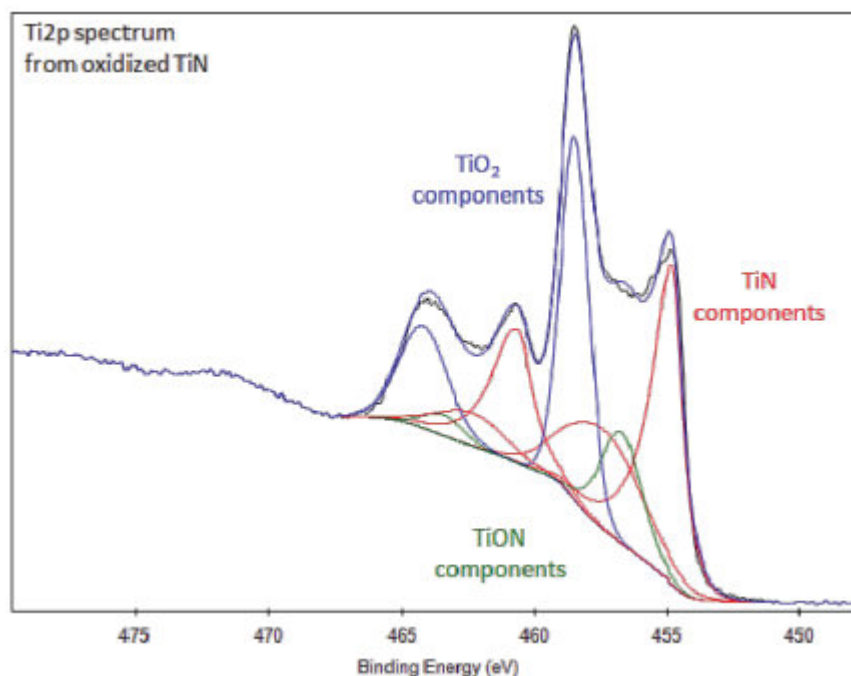


Figura 2 - Espectro contagens por energia de ligação do TiN oxidado obtido por XPS. O espectro de alta resolução possibilita a deconvolução dos picos em seus componentes elementares.

2.1.3 Difratorômetro de Raios-X (XRD)

Existem diversas técnicas de difração de raios-X. Neste trabalho fazemos uso da difração de raios-X multi-propósito, em que tanto amostras em pó, quanto amostras sólidas de pequenas dimensões podem ser analisadas, desde que o material seja cristalino, isto porque a técnica de XRD faz uso da lei de Bragg

(equação 6 - Apêndice A.3). XRD é um método de análise rápido e não-destrutivo, capaz de analisar amostras em condições atmosféricas normais.

Cada material possui uma distância própria entre os seus planos¹, de forma que conhecendo-se o ângulo de espalhamento e a energia da radiação incidente, podemos utilizar a equação 6 e valores de distâncias tabelados para descobrir o material analisado.

Os raios-X são focalizados na amostra fixada no eixo de um goniômetro e difratados pela amostra. As variações de intensidade dos raios-X difratados são medidas, registradas e mapeadas em um gráfico, de acordo com o ângulo de rotação. Os resultados são chamados de padrão de difração da amostra. A análise computacional das posições dos picos e intensidades associadas ao padrão permite a avaliação quantitativa, determinação da estrutura e/ou determinação da tensão da amostra. A análise qualitativa pode ser conduzida avaliando a altura do pico ou a área do pico. Os ângulos dos picos e perfis podem ser utilizados para determinar o diâmetro das partículas ou grau de cristalização e são muito úteis na condução de análises estruturais precisas com raios-X (Shimadzu – <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/xray/xrd-6000.pdf>). A figura 3 representa o diagrama do equipamento e a figura 4 retrata os dados fornecidos pelo programa para a análise de uma amostra de silicone.

¹ É válido ressaltar que a interação dos fótons se dá com os átomos da rede cristalina. Em cristalografia, estes átomos são tratados como se fossem planos.

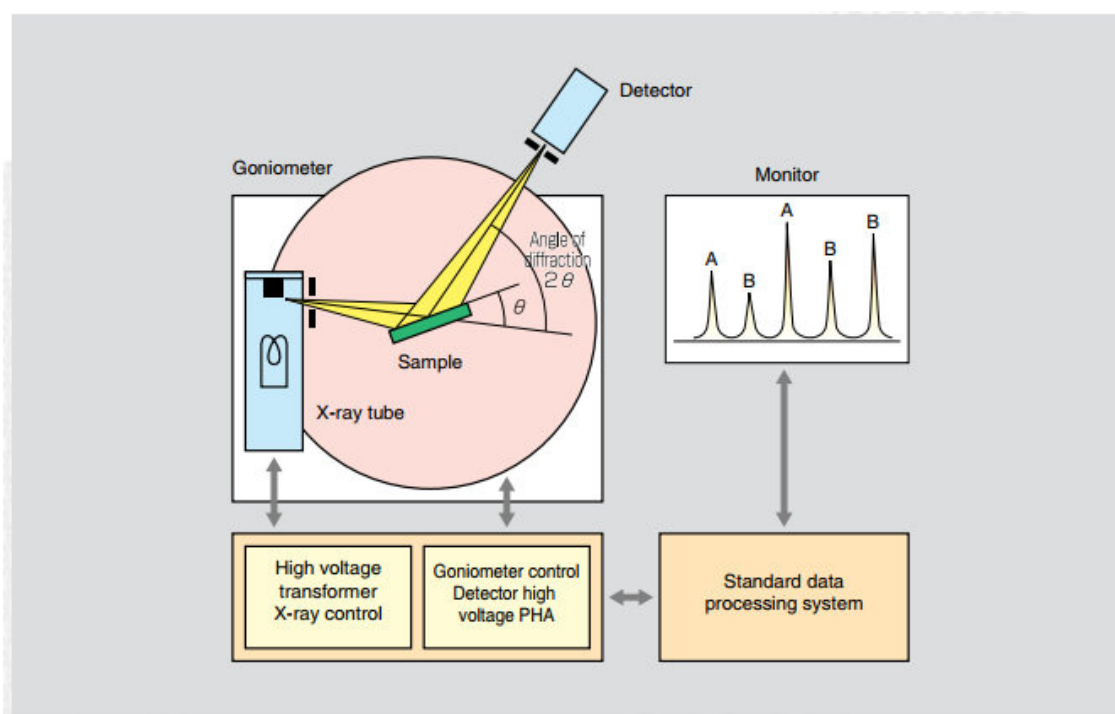


Figura 3 - Diagrama do equipamento de XRD.

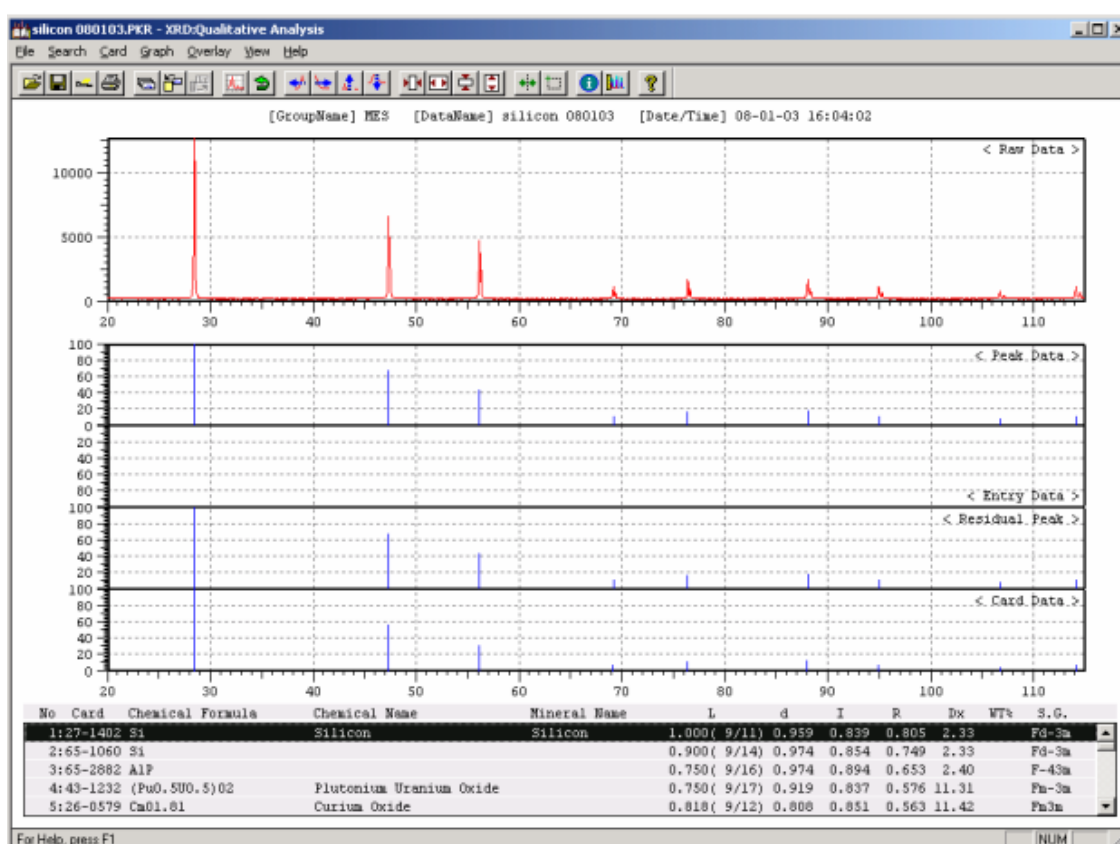


Figura 4 - Tela fornecida pelo programa de análise de elementos com o equipamento de XRD.

2.2 Osseointegração, Tratamentos de Superfície e Revestimentos

A osseointegração é amplamente aceita na odontologia clínica como base para o sucesso do implante dentário, sendo as características de superfície um dos principais fatores que afetam a taxa e a extensão da osseointegração. Existem técnicas de revestimento e tratamento de superfície que visam aumentar a osseointegração por alterações químicas e/ou topográficas da superfície do implante.

Albrektsson et al. (1981) definem a osseointegração como a conexão direta, em nível microscópico, entre implante e osso. Em seu trabalho ainda estabelecem seis critérios para garantir a osseointegração, sendo eles: material, design e tratamento de superfície do implante; condição do osso; técnica cirúrgica e as condições de implantação. Os autores apontam como melhores condições para garantir o contato implante-osso: implantes com alta resistência à corrosão e “tecido-tolerante”, dando preferência ao titânio; implantes com formato cilíndrico e rosqueado, com superfície rugosa (apesar de esta ser uma característica bastante questionada na época do estudo); boa qualidade óssea; técnica cirúrgica complexa e tempo de cicatrização de tecido de três a quatro meses antes da inserção da prótese. Até aquele momento, parte dos pesquisadores acreditava que a osseointegração só era possível com materiais cerâmicos, sendo a compatibilidade com o titânio explicada pela formação natural da camada superficial de óxido de titânio ao expor o implante à atmosfera.

Wenneberg e Albrektsson (2009) relatam um consenso entre os pesquisadores com relação à importância da rugosidade na superfície para melhorar a resposta óssea, contudo, fazem notar a inadequada caracterização de superfície nas pesquisas, principalmente nos parâmetros de denominação de superfícies “lisas” e “rugosas”, discutindo a necessidade de padronização nas técnicas de avaliação dos implantes.

Albrektsson e Johansson (2001) abordam a osseointegração do ponto de vista das respostas biológicas, definindo-a como a ancoragem estável do implante

alcançada pelo contato direto com o tecido ósseo. Os autores discutem a dependência de prévias osteoindução (processo que induz a osteogênese) e osteocondução (direcionamento do crescimento ósseo em uma superfície), além da resposta óssea ao material estranho, para a garantia da osseointegração. Citam ainda parâmetros do implante para acelerar este processo, tais quais: revestimento de hidroxiapatita, rugosidade intermediária, tratamento hiperbárico com oxigênio e anodização com camada artificial de óxido.

Alterações de superfície, não somente para acelerar o processo de osseointegração, como também para melhorá-lo, são frequentes.

Le Guehenne et al. (2007) discutem tais alterações, definindo em seu trabalho a osseointegração como a resposta óssea relacionada ao contato direto entre implante e osso sem intervenção de camada de tecido conjuntivo, sendo esta resposta dependente da composição da superfície, hidrofilicidade e rugosidade do implante. Os autores afirmam que os parâmetros ideais são ligas de titânio com grande resistência à fadiga, superfícies altamente hidrofílicas e rugosidade moderada (1-2 μm). Admitem, no entanto, que as condições ótimas de superfície para atingir a osseointegração ainda são controversas, sendo a composição química crítica para a aderência celular, afirmam ainda que alta rugosidade pode levar à peri-implantite.

Esta afirmativa é corroborada por Subramani et al. (2009); neste estudo os autores declaram que os implantes dentários estão entre os de maior probabilidade de serem comprometidos por infecções associadas às bactérias do biofilme, também conhecido como placa bacteriana, cuja formação depende de características químicas e da rugosidade dos implantes. Para inibir a formação do biofilme, seria necessária uma rugosidade média menor que 1,027 μm .

Os tratamentos de superfície e revestimentos de implantes para acelerar a osseointegração citados por Le Guehenne et al. (2007) são:

a) Pulverização de plasma de titânio (TPS): Essa técnica tem por objetivo aumentar a rugosidade da superfície. Titânio em pó é injetado em um maçarico de plasma à alta temperatura, formando uma camada de cerca de 30 μm , aumentando a superfície de contato do implante. No entanto, com o uso deste método, partículas de implante são comumente encontradas em osso adjacente e produtos de desgaste metálico podem ser encontrados em órgãos, sendo motivo de preocupação por seu

potencial dano localizado e efeitos carcinogênicos, apesar de esses efeitos não serem universalmente reconhecidos;

b) Jateamento de Areia (*Grit-blasting*): Produz superfícies rugosas. Consiste em atacar os implantes com partículas de cerâmica, como alumina, óxido de titânio e fosfato de cálcio (por exemplo, hidroxiapatita). A alumina pode interferir negativamente na osseointegração se não for propriamente retirada da superfície do implante, liberando partículas da cerâmica no tecido adjacente, e em alguns casos diminuindo a resistência à corrosão do titânio;

c) Ataque ácido (*Acid-etching*): Outra maneira de aumentar a rugosidade dos implantes. Ataca a superfície com ácidos fortes, como HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF. Melhora a osseointegração consideravelmente. Pode reduzir as propriedades mecânicas do Ti, por exemplo, criando microfissuras que podem diminuir a resistência a fadiga do implante;

d) Anodização: A anodização do Ti em ácidos fortes (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HF) é um processo complexo que produz modificação na microestrutura e cristalinidade da camada de TiO₂. Esta técnica aumenta a resposta óssea e a taxa de sucesso dos implantes.

e) Fosfato de cálcio osteocondutivo: Trata-se de um método de revestimento comumente obtido através de pulverização de plasma. Atinge maiores taxas de sucesso que implantes sem revestimento, pois forma matriz para células osteogênicas se aderirem e crescerem. A técnica, contudo, está associada a alguns problemas clínicos, como por exemplo a delaminação e a liberação de partículas que podem levar a falha do implante.

Em seu trabalho sobre técnicas avançadas de tratamento de superfícies de implantes dentários, Mendonça et al. (2008) detalham os efeitos de superfícies micro e nanomodificadas no processo de osseointegração. Os autores discutem a relação entre as propriedades mecânicas, topográficas e físico-químicas dos implantes, caracterizando as seguintes técnicas de nanotecnologia aplicadas em implantes endósseos:

a) auto-montagem de monocamadas: ocorre por absorção química espontânea, o grupo funcional exposto na extremidade pode ser uma molécula com diferentes funções (osteoindução ou adesão celular);

- b) compactação de nanopartículas: compacta nanopartículas de TiO_2 com micropartículas para gerar superfícies com fronteira de nanogrãos, essa técnica tem a vantagem de conservar a química de superfície entre diferentes topografias;
- c) alcalinização: catalisa a formação de nanoestruturas de titânio para fora da superfície, possibilita a deposição de hidroxiapatita;
- d) deposição de feixe de íons: concede nanocaracterísticas para a superfície, baseado no material utilizado;
- e) ataque ácido: combinada com outros métodos pode criar nanocaracterísticas e remover contaminantes;
- f) peroxidação: cria uma camada de gel de titânia, causa alterações químicas e topográficas;
- g) anodização: cria uma nova camada de óxido baseada no material utilizado;
- h) adsorção de partículas coloidais: cria uma fina película de características químicas controladas;
- i) deposição cristalina discreta: superimpõe uma complexidade topográfica de superfície em escala nanométrica.

Os autores relatam a preocupação com revestimentos de implantes pelo risco de desacoplamento e pela toxicidade de detritos relacionados. Este trabalho levou à conclusão de que tratamentos de superfície podem alterar a estrutura e topografia desta e de que as alterações modificam a interação da superfície do implante com íons, biomoléculas e células; tais interações podem influenciar de maneira favorável atividades celulares e moleculares, alterando o processo de osseointegração. Os riscos e benefícios da manipulação de interfaces biomateriais em nível nanométrico deve ser definido pela avaliação clínica dos implantes durante um tempo longo.

Há um consenso entre os autores de que as características do implante, condições biológicas e requisitos técnicos afetam o processo de osseointegração. Também há consenso sobre as vantagens do uso de técnicas de tratamento de superfície para aumentar a osseointegração e, conseqüentemente, o sucesso do implante.

2.3 Sobre Características Químicas de Superfície

A diversidade de técnicas de manipulação de superfície associada aos riscos destas manipulações introduzirem componentes estranhos nos implantes torna evidente a necessidade de analisar e caracterizar a superfície destes, supondo-se que haja uma padronização para garantir comparação entre resultados, conforme foi discutido por Wenneberg e Albrektsson (2009).

A falta de padronização pode dificultar o entendimento das características da superfície dos implantes e a comparação entre estudos, por este motivo Ehrenfest et al. (2010) criaram um código de classificação relacionado aos parâmetros físicos e químicos do implante, inclusive sugerindo técnicas para a avaliação desses parâmetros. Ehrenfest recomenda para a caracterização química o uso de XPS numa região circular de 300 μm de diâmetro para determinação da composição atômica, espectroscopia por elétrons de Auger (AES) medindo uma região de pico e outra de vale da rosca do implante para perfil elementar em profundidade e EDS para identificação química de regiões analisadas com MEV, enquanto que para análise de estruturas cristalinas é recomendado o uso de XRD. Esse estudo, no entanto, não define protocolos para a manipulação dos implantes.

Outros autores procuraram estabelecer valores aceitáveis para a concentração atômica dos principais elementos presentes na superfície de implantes dentários. Em seu trabalho de 1997, Morra e Cassinelli analisam 4 implantes com técnica de XPS, obtendo a concentração de carbono entre 28% e 68%, enquanto a concentração de titânio variava de 3% a 16%. Nesse trabalho é evidenciado o limite superior teórico de 33% para a concentração de titânio, em uma situação hipotética de ausência de adsorção de carbono, porque a superfície do implante é constituída de uma camada de TiO_2 de 4 nm de espessura. Assim sendo, os autores sugerem que 25-30% de C e 16-18% de Ti são os limites máximos esperados em medidas experimentais das superfícies usinadas de titânio, em que toda a concentração de carbono está relacionada à adsorção do implante em contato inevitável com a atmosfera durante a sua produção.

Utilizando o método de classificação criado em seu trabalho de 2010, Ehrenfest et al. (2011) avaliaram catorze marcas de implantes (3 implantes do

mesmo lote para cada marca) utilizando duas técnicas para a caracterização química: AES e XPS. Para a análise com XPS, os parâmetros utilizados foram: fonte de Al $K\alpha$ 1486.6 eV², correção em C1s 284.8 eV³, analisando uma região com 100 μm de diâmetro localizada entre a segunda e terceira rosca (não fica claro qual foi o ponto de referência utilizado), cuidados na manipulação dos implantes não foram citados. As porcentagens de concentração atômica para elementos presentes em todas as amostras analisadas foram: titânio 4,8–22,8% exceto para a única marca com revestimento de fosfato de cálcio, em que o titânio não foi identificado, oxigênio 35–61,8% e carbono 11,2–48,3%. Outros achados em alguns implantes, em menor concentração, foram nitrogênio, fósforo, enxofre, flúor, cálcio, sódio, zinco, cloro, alumínio, silício e vanádio, com presença relacionada às técnicas de modificação de superfície ou contaminação, sem apresentação da origem pelos autores. A ausência de detecção de titânio na amostra revestida foi associada à espessura do revestimento de fosfato de cálcio, maior que a espessura de superfície analisada pelo equipamento. Os valores das incertezas da concentração atômica não foram especificados.

Seguindo os mesmos parâmetros de energia da fonte e correção para o XPS, Kang et al. (2009) analisaram uma região com 400 μm de diâmetro localizada entre a segunda e terceira rosca em quatro marcas diferentes de implantes (duas amostras para cada marca), também foram realizadas medidas após erosão da superfície com íons de argônio por três segundos, sem especificar a profundidade de análise. A técnica de AES também foi utilizada para a caracterização química. Não houve relato de cuidados na manipulação das amostras. Os elementos encontrados com a técnica de XPS e suas respectivas faixas de concentração atômica foram: titânio 11,8–20,1%, oxigênio 33,1–47,1%, carbono 32,0–53,2% e nitrogênio 0,3–1,0%, elementos em menor concentração encontrados em apenas um dos implantes foram: fósforo, flúor e cálcio, incorporados pelo processo de oxidação eletroquímica. Depois da erosão com Ar, a concentração de titânio teve aumento (17,5-30,9%), assim como a de oxigênio (39,6-55,9%), enquanto houve queda na concentração de carbono (17,0-38,2%), não houve variação significativa

2 Feixe monocromático de radiação característica do alumínio, transição $K\alpha$, com energia de 1486,6 eV.

3 Energia de ligação dos elétrons provenientes da camada 1s de átomos de carbono.

na concentração dos demais elementos presentes. Os valores das incertezas da concentração atômica não foram especificados.

Morra et al. (2003) analisaram a composição da superfície de 34 implantes de titânio comercialmente puro, disponíveis no mercado italiano, divididos em quatro grupos de acordo com o tratamento de superfície (maquinado – ou sem tratamento, jateamento de areia, ataque ácido e jateamento de plasma), não fica claro quantos implantes de cada marca selecionada foram analisados. A técnica utilizada foi XPS com fonte de Al $K\alpha$ em uma região não especificada de 400 μm de diâmetro. As embalagens foram abertas apenas no momento de analisar as amostras. Em todos os implantes testados foram encontrados titânio, oxigênio, carbono e silício, nas seguintes concentrações: Ti 1,4–18,1%, O 18,2–51,7%, C 17,9–76,5% e Si 0,1–7,0%. Foram encontradas contaminações de Mg, Cl, Na, Ca, P, Zn, N, F e Al. A proveniência desses contaminantes foi informada pelos autores e será discutida no próximo tópico. A incerteza na concentração dos elementos presentes em cada amostra não é discriminada. Os autores fazem uma análise da concentração média de cada elemento, com sua respectiva incerteza: C (40,4 \pm 13,7)%, O (39,4 \pm 8,4)%, Ti (11,8 \pm 4,9)%, Si (1,6 \pm 1,3)%.

Cuidados com o manuseio das amostras medidas foram citados em alguns estudos, como o de Castilho et al. (2006), em que os autores investigaram a composição de superfície de três marcas de implantes produzidos no Brasil e uma marca internacional, sendo analisados um implante de superfície maquinada e um implante de superfície porosa para cada marca, com auxílio de um equipamento de XPS, fonte Al $K\alpha$, em região não especificada. As amostras foram mantidas em sua embalagem original até o manuseio em câmara de vácuo, para evitar contaminação por contato. A concentração atômica dos elementos foi, titânio entre 6-20%, oxigênio entre 42-52% e carbono entre 30-53%, apresentando algumas contaminações de N, P e Si, as quais os autores atribuem aos tratamentos de superfície utilizados. Os altos índices de carbono são associados aos agentes de limpeza utilizados no processo de produção dos implantes. Os valores das incertezas da concentração atômica não foram especificados.

De forma semelhante, Massaro et al. (2002) relatam cuidado com o manuseio dos implantes, sem utilizar câmara de vácuo. Neste estudo foram testadas cinco tipos de implantes dentários (diferentes tratamentos de superfície, duas amostras de

cada tipo), de três grandes fabricantes, utilizando XPS e espectroscopia de massa por íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS). Os parâmetros do XPS foram: feixe policromático de Al K α e calibração em Ag3d5/2 e Cu2p3/2, analisando a região designada para contato com o osso. Os principais componentes químicos encontrados foram titânio, com concentração atômica variando entre 0,9% e 14,5%, oxigênio entre 21,1–51,9% e carbono entre 29,8–71,9%, com incerteza relativa de 15%. As amostras também apresentaram os contaminantes Si, Na, F, Cl e N. A presença de carbono foi relacionada à adsorção de lubrificantes durante a fabricação e por contato com a atmosfera durante o armazenamento.

Mouhyi et al. (1998) caracterizaram dezessete implantes usados, ou seja, implantes que falharam e tiveram que ser removidos, e dois implantes novos. Os autores compararam concentrações químicas obtidas com XPS, fonte de Al K α , com regiões analisadas variando entre 300 μ m e 1000 μ m, em implantes usados e novos, além de comparar os efeitos de exposição prolongada à atmosfera nos implantes novos. As concentrações encontradas foram >0,1%, 9,3% e 16,6% para o titânio, 18,0%, 44,5% e 55,1% para o oxigênio, 75,0%, 46,3% e 25,5% para o carbono e 4,0%, 0% e 2,7% para o nitrogênio, nos implantes usados, expostos ao ar da sala por longo período e expostos ao ar da sala por um período curto, respectivamente. Os valores das incertezas da concentração atômica não foram especificados. Os autores concluem que a exposição ao ar é crítica para os níveis de titânio, resultado da adsorção de carbono. No entanto, não cita a duração das exposições, limitando-se a citar exposições “longas” e “curtas”.

Murphy et al. (2017) empregaram as técnicas de espectroscopia de Raman, XPS e XRD para analisar os elementos de superfície submetidos a duas técnicas: SLA e SLActive (as técnicas são proprietárias, não sendo citado no artigo o seu significado), em discos de titânio e de liga de titânio e zircônio, produzidos por um fabricante de implantes dentários. Uma amostra para cada combinação de substrato com técnica de tratamento de superfície foi analisada. A técnica de XPS foi realizada com fonte de Al K α , em região de aproximadamente 1 mm x 1 mm, encontrando Ti e TiZr, dependendo do substrato; oxigênio, associado à camada de óxido; carbono, com perfil típico de contaminação e nitrogênio nas amostras com tratamento do tipo SLA, associado a etapas de limpeza. O método de avaliação com XRD utilizou equipamento com fonte de Cu K α , com difratogramas de 15 a 80°; foram

encontrados picos de exibição característicos dos substratos (titânio ou liga de titânio e zircônio), além de TiH que os autores relacionam ao tratamento com ataque ácido. Não foram encontradas características que pudessem ser atribuídas a óxidos de titânio ou zircônio. No entanto, segundo os autores, isto não exclui a existência desses compostos na superfície, mas significa que eles constituem uma pequena fração da região analisada e/ou são altamente amorfos, dificultando a detecção por XRD.

Yamagami et al. (2014) analisaram qualitativamente um implante de liga Ti6Al4V anodizado, com XPS e EDS acoplado a microscópio eletrônico de varredura por transmissão (MEVT). Os elementos encontrados com a análise de XPS foram: C, Ti, O, F, P, AL, V e N. Com a utilização de EDS associado a MEVT, verificou-se que a região de óxido anódico possui duas camadas: a mais interna é constituída de titânio, alumínio, vanádio e oxigênio, enquanto a camada externa possui fósforo, além dos elementos previamente citados. A composição da região envolvida pela camada de óxido é, em grande parte, de titânio.

Utilizando a técnica de EDS para análises quantitativas dos elementos da superfície de implantes de titânio, Peck e Chrcanovic (2016) analisaram oito marcas de implantes disponíveis na África do Sul (três amostras de cada fabricante), abertos apenas no momento do teste, com manipulação cuidadosa para evitar contaminação. As análises foram realizadas na região da rosca, em local selecionado aleatoriamente. Os elementos encontrados, com suas respectivas faixas de concentração atômica foram: titânio entre 7,4–87,4%; carbono 5,8–15,6%; oxigênio 16,8–52,7%; alumínio 2,0–9,3%; cálcio 0,1–9,1%; fósforo 5,8% em apenas uma marca; silício 0,2–0,7%; flúor 3,0% em apenas uma marca; e ferro 0,2% em uma das marcas. A incerteza das concentrações está na faixa de 2% para os elementos encontrados em seis marcas, as medidas de titânio e oxigênio das marcas restantes tiveram incerteza de 4% e 11%. Os autores concluem que os resultados indicam não haver padronização no tratamento de superfície de implantes entre as marcas, o que pode acarretar em implicações clínicas.

A associação de diferentes técnicas de análise pode fornecer uma visão mais ampla dos processos de tratamento de superfície de implantes. Chrcanovic et al. (2012) analisaram duas amostras de implantes de 5 marcas disponíveis comercialmente no Brasil, abrindo as embalagens apenas no momento de início da investigação e manuseando-as com cuidado para prevenir contaminações. As

técnicas de caracterização química utilizadas foram EDS, com análise na plataforma (que é a região do implante que recebe a prótese dentária, esta região não recebe tratamento de superfície), para investigar o substrato do implante, e na região plana apical (região da ponta do parafuso do implante); XPS com radiação de Mg $K\alpha$ (1253,6 eV), feixe direcionado para o meio das roscas, resultados adquiridos após 30 minutos de erosão com íons de argônio; e XRD com feixe de Cu $k\alpha$ sem filtro ou monocromador, com ângulos variando entre 10 e 90°. As análises com EDS revelaram a presença de titânio tanto na região da plataforma quanto na região de ápice de todos os implantes, exceto por um dos implantes analisados, onde não foi possível registrar titânio na região que sofreu tratamento de superfície, devido à espessura do revestimento; outros achados foram cálcio, fósforo, oxigênio, carbono, alumínio e vanádio. Investigações com XPS revelam rápida diminuição ou mesmo desaparecimento de todos os elementos adicionais ao titânio e oxigênio, após a limpeza com argônio, sugerindo que as impurezas presentes encontram-se na camada mais externa da superfície; as concentrações atômicas encontradas após a limpeza foram de 5–35,8% de titânio, 70,7–81,1% de oxigênio, 0,4–13,9% de cálcio, 1,7–7,8% de fósforo e 7% de silício em apenas uma marca, devida a contaminação no processo de fabricação, esterilização e tratamento de superfície. Os valores das incertezas da concentração atômica não foram especificados. As medidas com XRD identificaram a presença de titânio e hidreto de titânio na primeira marca, óxido de titânio na segunda, titânio e hidroxiapatita na terceira e na quinta, e apenas titânio na quarta; a ausência de cálcio e fósforo na maioria das marcas pesquisadas foi atribuída à fina espessura do revestimento, que não é analisada pelo XRD. Os autores discutem o fato de o número de implantes analisados ser muito pequeno para fazer inferências sobre o grau de tipicidade das amostras para cada fabricante ou técnica de tratamento.

Após avaliar os estudos, é possível notar que não existe padronização nas técnicas utilizadas, no manuseio dos implantes ou na região analisada do implante. Existe um estudo em curso (Egito e Gonçalves, 2017) que investiga a influência de diversos fatores nos resultados obtidos com medidas de espectroscopia por fluorescência de Raios-X (XRF), concluindo que a geometria da amostra, inomogeneidade e alterações na superfície, bem como o ambiente de exposição da

amostra podem levar a resultados distintos. É ressaltado que comparações de medidas realizadas com diferentes parâmetros podem ser inconclusivas.

Também deve ser destacado o fato de que, como as medidas não testam a repetitividade e reprodutibilidade (deveria ser medido um número mínimo de amostras por lote de fabricação e por fabricante) pode se afirmar que os artigos são inconclusivos em suas divergências podendo se adotar como válidos apenas os resultados de consenso.

2.4 Sobre Contaminantes

Além dos componentes químicos da superfície dos implantes, é importante identificar as impurezas presentes na amostra, bem como sua procedência e seus efeitos no processo de osseointegração e como evitar a incorporação dos elementos contaminantes.

Morra et al. (2003) sugerem que as contaminações por magnésio, sódio, cálcio, cloro e fósforo estão associadas ao processo de limpeza dos implantes, o contato com ferramentas dá origem a contaminações de zinco, o ataque ácido resulta em incorporação de nitrogênio e flúor, enquanto o jateamento de areia é responsável pela incorporação de alumínio. A alta concentração de carbono é vinculada ao uso de óleos lubrificantes durante a produção de implantes torneados. No entanto, os autores não informam quais são os efeitos dos contaminantes na resposta óssea aos implantes.

Os efeitos das incorporações provenientes dos tratamentos de superfície são discutidos por Le Guehennec et al. (2007): embora o titânio não seja considerado um contaminante, pulverização de plasma de titânio pode causar liberação de partículas deste elemento por dissolução ou desgaste, essas partículas causam dano local e podem ter efeitos carcinogênicos; incorporações de alumínio devidas ao jateamento de areia interferem na osseointegração e diminuem as propriedades de resistência a corrosão do implante; incorporações de hidrogênio afetam a resistência à fadiga do implante, enquanto contaminação por magnésio resulta em aumento do torque de remoção.

Massaro et al. (2002) atribuíram a presença de carbono ao uso de lubrificantes e à exposição à atmosfera, a incorporação de nitrogênio é associada à

exposição do implante e contaminação com amônia (comum em superfícies de produtos da indústria). Os autores não foram capazes de explicar a origem dos contaminantes cloro e silício, nem os efeitos causados pelas incorporações.

Ao analisar seis implantes manuseados em ambiente livre de oxigênio, Klauber et al. (1990) associam a presença de flúor, sódio, cloro, cálcio e manganês a sais dissolvidos no enxágue final, ou enxágue inadequado após o processo de ataque ácido (no caso do flúor), afirmando que tais contaminações não causam problemas no uso dos implantes. A incorporação de carbono é associada ao uso de solventes. A incorporação de elementos como silício, prata, arsênio e estanho não é esclarecida.

Tavares Junior et al. (2002) citam uma série de contaminantes e sua respectiva (possível) origem, com base em uma revisão da literatura. Os seguintes elementos são considerados contaminações:

Cálcio: além das soluções utilizadas para lavar o implante, o cálcio pode vir da esterilização a vapor. Fósforo: tem origem nos óleos lubrificantes e líquidos utilizados durante a fabricação. Sódio: advindo de erros na produção dos implantes, incorporado através do uso de solventes, de tratamentos de superfície, especialmente com o uso de hidroxiapatita, e de técnicas de esterilização como autoclave. Flúor: advém do uso de solventes. Silício: de processos de esterilização e dos tratamentos de limpeza de superfície. Cloro: advindo da esterilização a vapor e dos processos de limpeza dos implantes, como o uso de solventes. Enxofre: relacionado ao uso de solventes para limpeza. Carbono: da camada de hidrocarbonetos do ar atmosférico e dos tratamentos para aumentar a rugosidade da superfície. Ferro: adquirido na água utilizada na autoclave e do processamento mecânico. Alumínio: proveniente do processo de fabricação, quando do uso de solventes para limpeza da superfície e dos tratamentos para aumentar a rugosidade da superfície. Nitrogênio: com o uso de solventes e de autoclaves. Magnésio: dos tratamentos de limpeza de superfície. Oxigênio: associado ao uso de solventes e de autoclaves. Bário: adquirido com o uso de solventes para limpeza dos implantes. Potássio: origem nos lubrificantes e solventes usados na produção e esterilização dos implantes. Os autores evidenciam que alguns dos contaminantes podem prejudicar o processo de osseointegração, sem esclarecer como isso acontece.

A literatura está de acordo sobre a origem da maioria dos contaminantes. No entanto, discordam sobre o efeito destes no insucesso de implantes dentários.

Em função da revisão da literatura, fica clara a necessidade de analisar a composição de implantes com as diferentes técnicas utilizadas na literatura e estabelecer um protocolo de análise, visando facilitar a comparação entre os estudos e elucidar as possíveis origens de contaminações.

3 Materiais e Métodos

A seguir relacionamos as amostras estudadas assim como descrevemos os equipamentos utilizados. Como é praxe na utilização de equipamentos de laboratórios abertos, as medidas descritas foram realizadas pelos profissionais que operam os equipamentos dos laboratórios, sendo orientados por nós com relação ao posicionamento e regiões de análise das amostras.

Apesar deste estudo ser uma continuidade de Egito e Gonçalves (2017), não realizamos medidas com espectroscopia de fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), por esta técnica não ser adequada a análises de superfície.

3.1 Amostras

Foram analisados dois implantes dentários, descartados, de marca desconhecida, denominados “Implante 1” e “Implante 2”. As medidas experimentais foram realizadas com as amostras disponíveis que, apesar de já expostas à atmosfera há muito tempo, foram tomadas como um estudo piloto, para testar algumas técnicas e verificar as dificuldades inerentes aos processos experimentais. Por não se tratar de implantes novos, nenhum cuidado foi tomado no manuseio das amostras. Para fim de análise, as regiões dos implantes foram divididas de acordo com a figura 5.

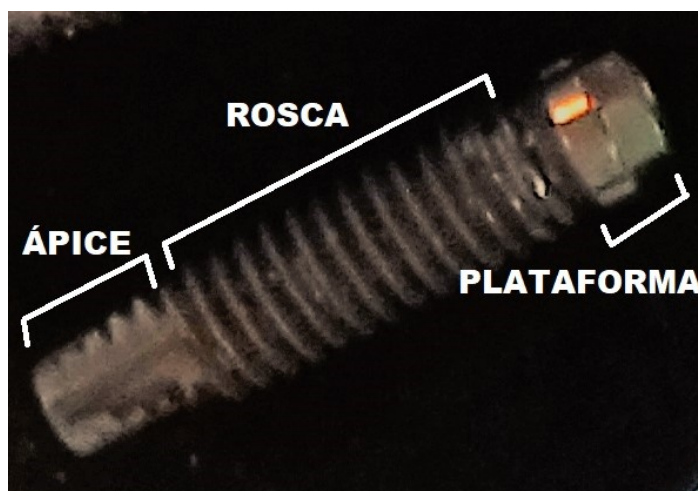


Figura 5 - Regiões do implante.

3.2 EDS

Com o objetivo de obter uma análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes na superfície, os implantes foram avaliados utilizando a técnica de EDS no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) com o equipamento de MEV (modelo TM3000 – Hitachi, Japão) acoplado a um analisador de EDS com um Scan Generator (60-240 V, 50/60 Hz e 25 W) e X-Flash Silicon Drift Detector (SDD) (sistema Quantax 70 – Bruker, Alemanha), área ativa de 30 mm², resolução de energia de 154 eV (Cu K α) e capacidade de detecção do boro até o amerício. O tempo de detecção usado foi de 180 segundos atingindo uma média de 1,3 kcps (kilocontagem por segundo). A eficiência de detecção e a calibração do equipamento foram testadas com um material padrão de referência, uma amostra de cobre puro em formato de disco. Para as medidas, o parâmetro de tensão foi “*Analy*” que é o padrão do MEV para realizar EDS, com tensão de 15 kV, e magnificação de 1000x.



Figura 6 - Posicionamento dos implantes no suporte para medida com EDS.

Os implantes foram posicionados em suportes de alumínio com o auxílio de um adesivo de carbono, conforme a figura 6. As regiões analisadas foram a parte plana do ápice e o pico entre a segunda e a terceira rosca a partir da plataforma, área analisada de 13500 μm^2 , com cuidado para excluir a região do adesivo da análise.

3.3 XPS

Para investigar os elementos presentes em diferentes camadas da superfície, medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raio-X do Instituto de Química (IQ/UFRJ) com o equipamento Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts – EUA), fonte Al K α , energia de 1486,6 eV, calibrada com padrões de ouro, prata e bronze, pressão inferior a 5×10^{-5} mbar, região analisada com diâmetro 650 μm . Foram realizadas erosões com feixe de íons de argônio (Ar $^{+}$), energia de 4000 eV, com diâmetro de 700 μm e profundidades de 1 e 2 μm , para a investigação das camadas da superfície. Apenas a região apical foi analisada, pois regiões curvadas podem dificultar a análise dos componentes (Hüfner, 2013), dessa maneira, escolhemos duas faces planas da região apical de cada implante. O posicionamento dos implantes para a análise é retratado na figura 7.

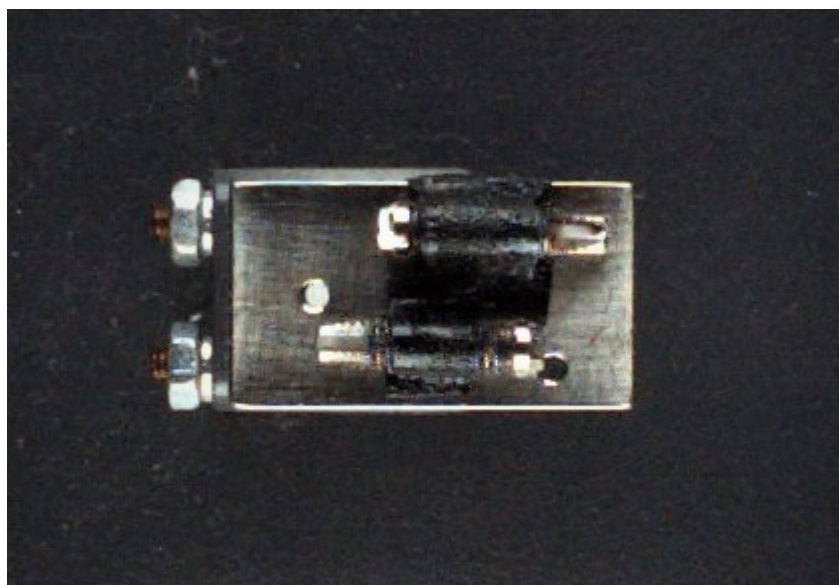


Figura 7 - Posicionamento das amostras no equipamento de XPS.

3.4 XRD

A fim de encontrar os principais elementos do implante, empregamos a técnica de XRD, realizada no laboratório de Raios-X do IEN com o equipamento

XRD-6000 (Shimadzu, Japão), com anodo de cobre e detector contador de cintilação (NaI) acoplado com monocromador de grafite. Os parâmetros de medida foram: corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, arco de varredura de 5° a 80° e velocidade de varredura de 4° por minuto.

Foram criados suportes personalizados para os implantes, uma vez que os suportes disponíveis geravam muitos picos no perfil de difração. As geometrias de medida estão representadas nas figuras 8 e 9.

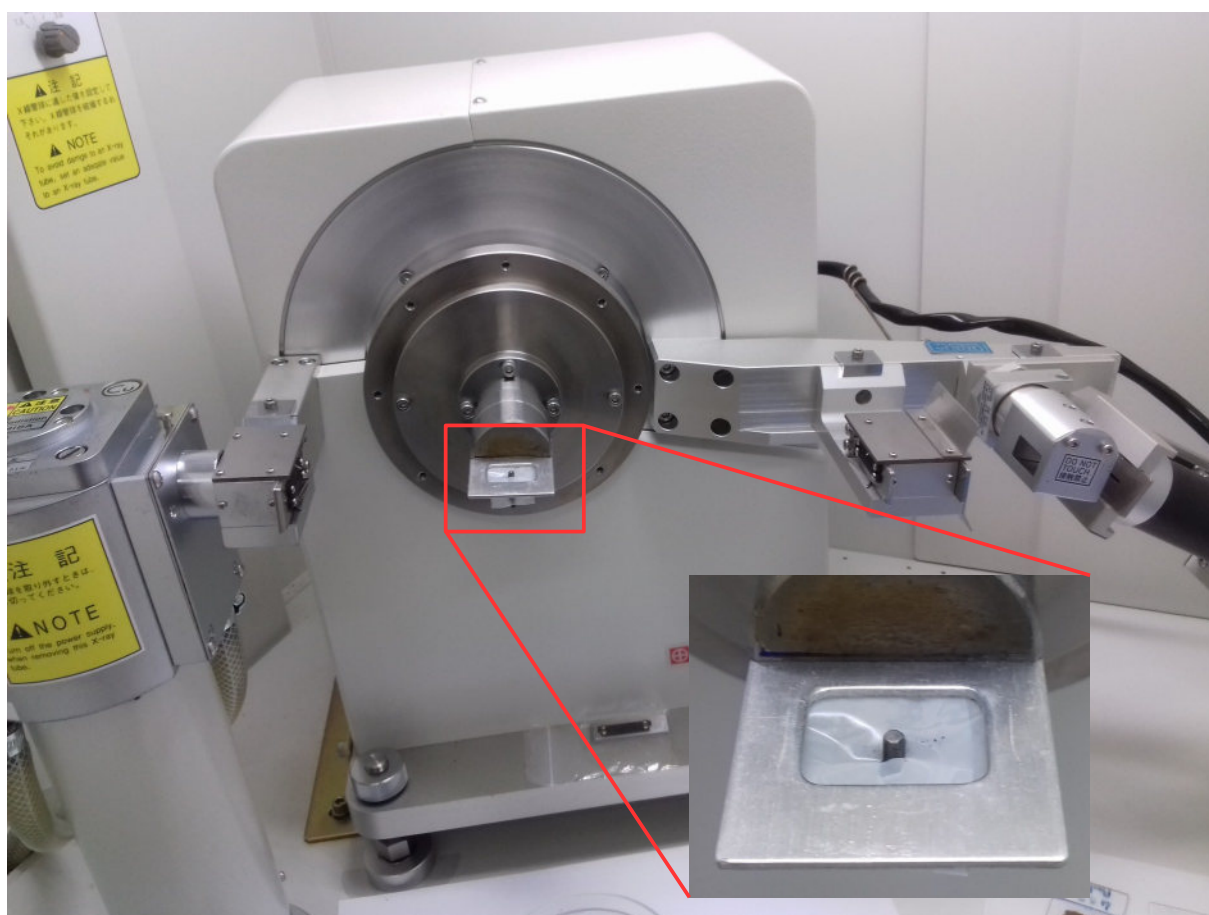


Figura 8 - Geometria de medida do implante 1 no equipamento de XRD.

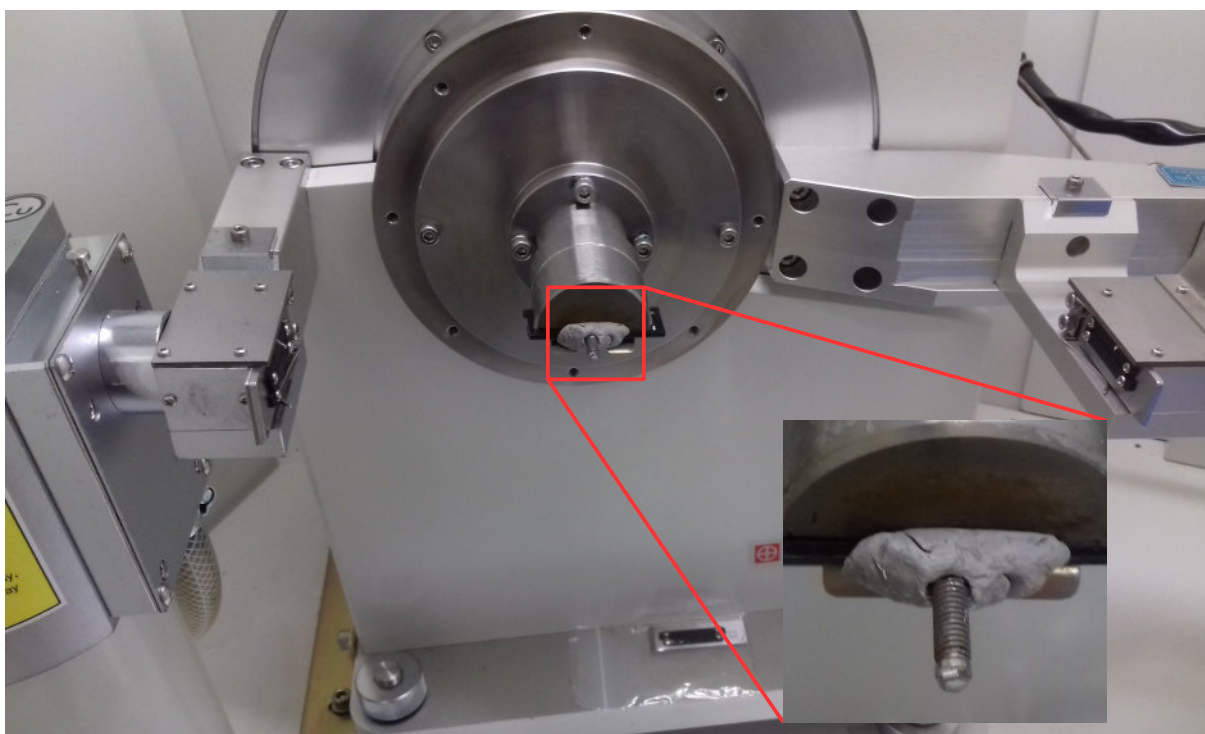


Figura 9 - Geometria de medida do implante 2 no equipamento de XRD.

A montagem experimental do implante 1 diferenciou-se do esquema do implante 2 por motivos técnicos: o implante 1 possui um parafuso removível na região de entrada da prótese e a sua reinserção após as medidas poderia ser dificultada pelo molde do implante 2.

4 Resultados e Discussão

4.1 EDS

Os espectros característicos dos implantes estão representados nas figuras 10 e 11. O pico de vanádio (V) está presente no espectro do implante 2, no entanto, a concentração deste elemento em ambos os implantes foi nula, sugerindo uma sobreposição dos picos de vanádio (pico verde na figura 11) e titânio (pico laranja na figura 10), essa sobreposição pode ocorrer devido à baixa resolução energética do EDS.

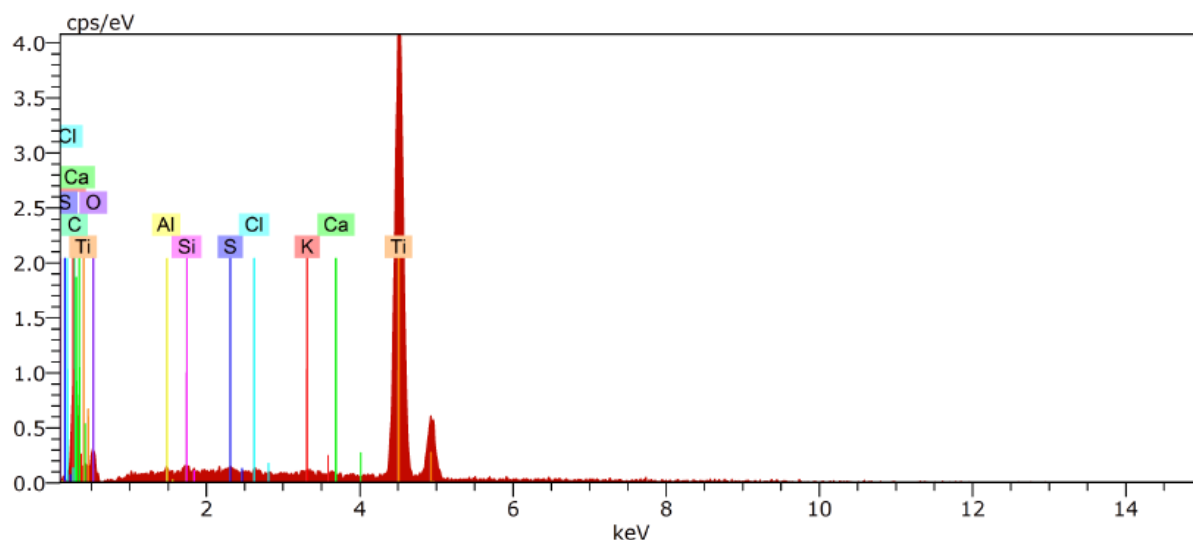


Figura 10 - Espectro obtido com a técnica de EDS para o Implante 1.

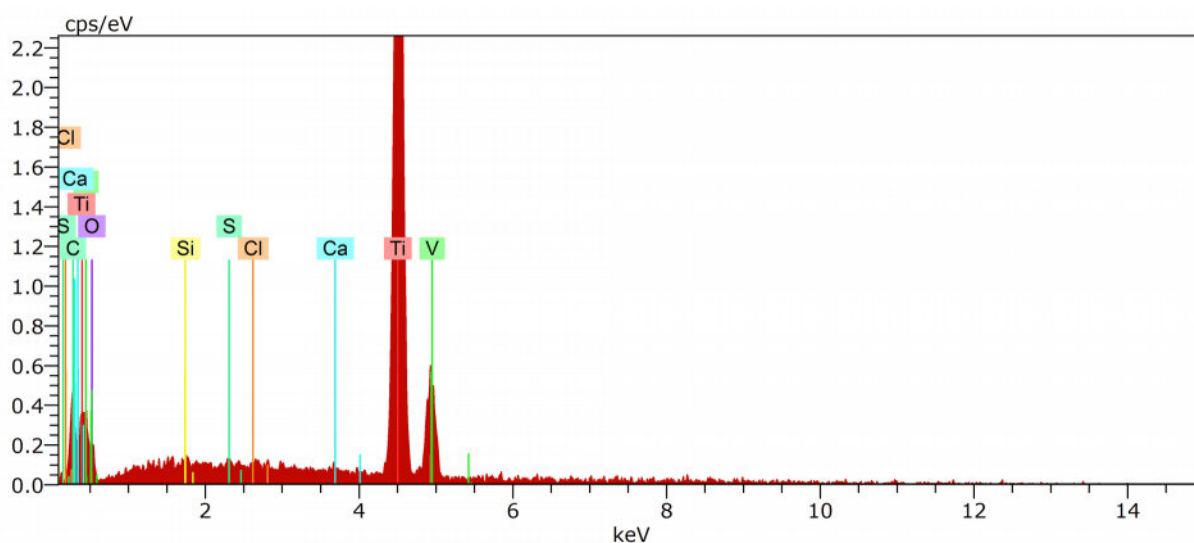


Figura 11 - Espectro obtido com a técnica de EDS para o Implante 2.

A concentração química dos elementos presentes nas amostras é dada na tabela 1⁴. Os elementos encontrados em maior concentração foram titânio, carbono e oxigênio. A incerteza percentual associada aos elementos com concentração atômica <1% foi inferior a 0,1% que é a limitação do programa, significando que a incerteza não é detectável. Observando os resultados da tabela, é possível notar que existe compatibilidade entre as proporções de Ti, O e C na região apical de ambos os implantes, dentro da faixa de incerteza, e que o elemento de maior concentração atômica na região da rosca foi o Ti (55,48% no implante 1 e 50,62% no implante 2), enquanto no ápice foi detectado mais C (44,71% e 46,26%). Para investigar a diferença de concentração dos elementos nas regiões das amostras, geramos os mapas de distribuição de componentes nas figuras 12 e 13 para o implante 1 e figuras 14 e 15 para o implante 2.

Tabela 1 - Concentração atômica dos elementos determinada por análise de EDS.

Elemento	Implante 1				Implante 2			
	Rosca Conc. At. (%)	Incerteza (%)	Ápice Conc. At. (%)	Incerteza (%)	Rosca Conc. At. (%)	Incerteza (%)	Ápice Conc. At. (%)	Incerteza (%)
Titânio	55,48	2,4	31,29	2,0	50,62	2,5	26,43	2,0
Carbono	14,55	1,2	44,71	3,6	29,45	2,2	46,26	5,7
Oxigênio	28,88	3,0	22,96	3,2	19,51	2,5	26,74	6,1
Enxofre	0,06	*	0,24	*	0,08	*	0,11	*
Silício	0,21	*	0,25	*	0,12	*	0,17	*
Potássio	0,31	*	0,18	*	-	-	0,05	*
Cloro	0,05	*	0,15	*	0,09	*	0,07	*
Alumínio	0,07	*	0,16	*	-	-	-	-
Cálcio	0,40	*	0,06	*	0,13	*	0,15	*
Total	100,01	-	100,00	-	100,00	-	99,98	-

Conc. At., concentração atômica. Os * significam que não foi possível determinar o valor da incerteza (vide texto).

Nos mapas, a cor que cobre a amostra está associada a determinado elemento, conforme a legenda no canto inferior esquerdo de cada quadro. Quanto maior for a intensidade da cor, maior é a concentração do elemento analisado. A partir dos mapas, é possível notar que o equipamento é mais apropriado para medir superfícies planas (as setas em azul nas figuras 13 e 15 indicam a região de baixa

4 O número de algarismos significativos é o fornecido pelo software, que obviamente não segue as diretrizes usuais.

contagem, onde termina o pico e começa o vale das roscas). A distribuição dos elementos foi mais homogênea na região apical (figuras 12 e 14), nas roscas o carbono se concentrou na região de vale, o que corrobora a queda na concentração de carbono, comparada à região apical.

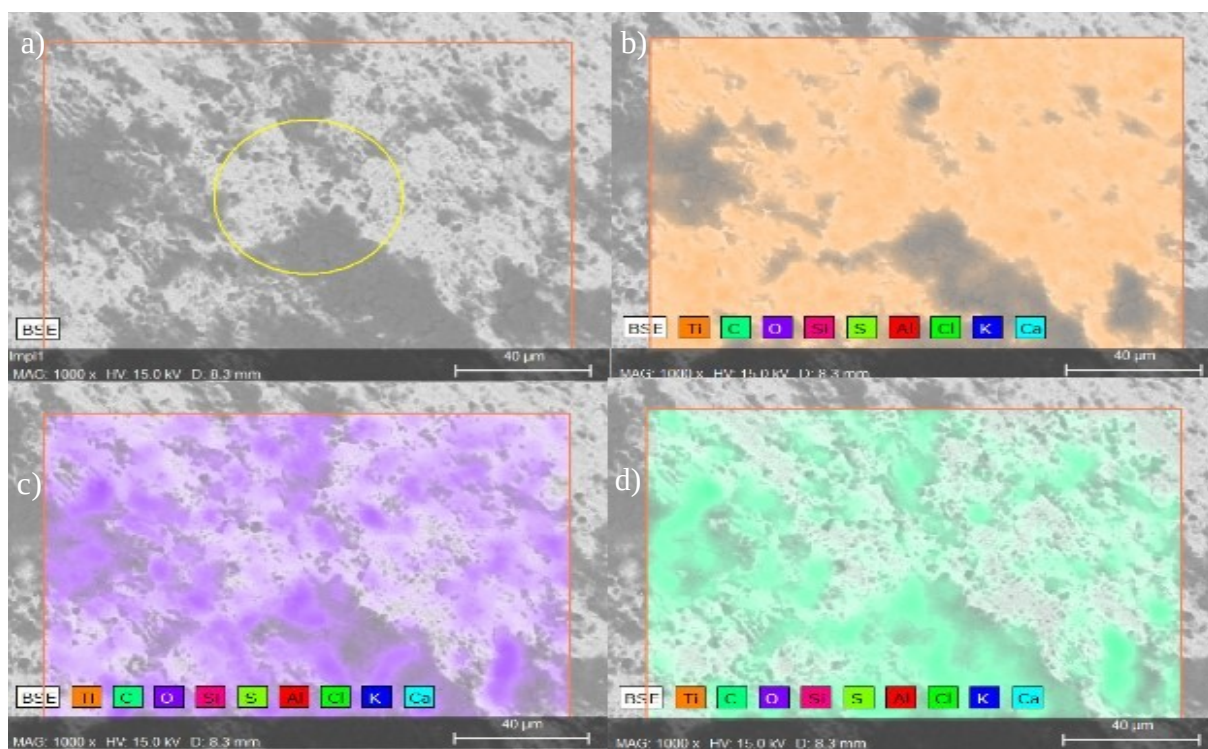


Figura 12 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 1, região apical: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.

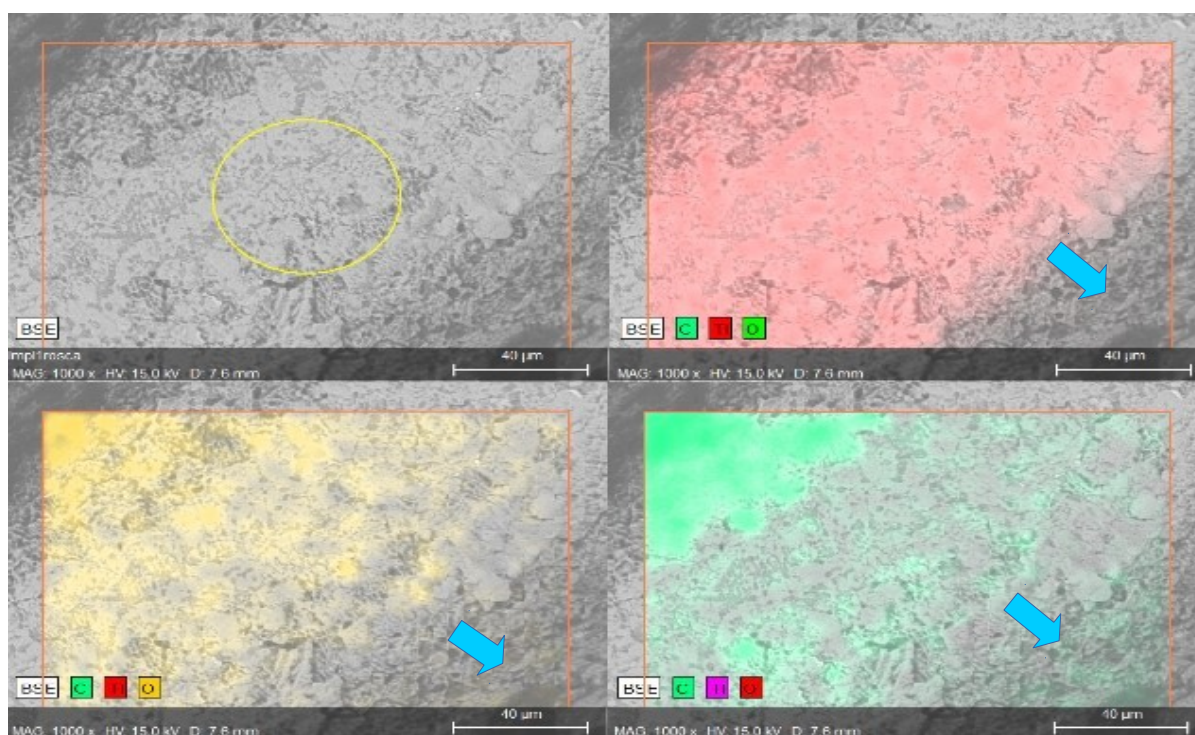


Figura 13 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 1, região da rosca: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.

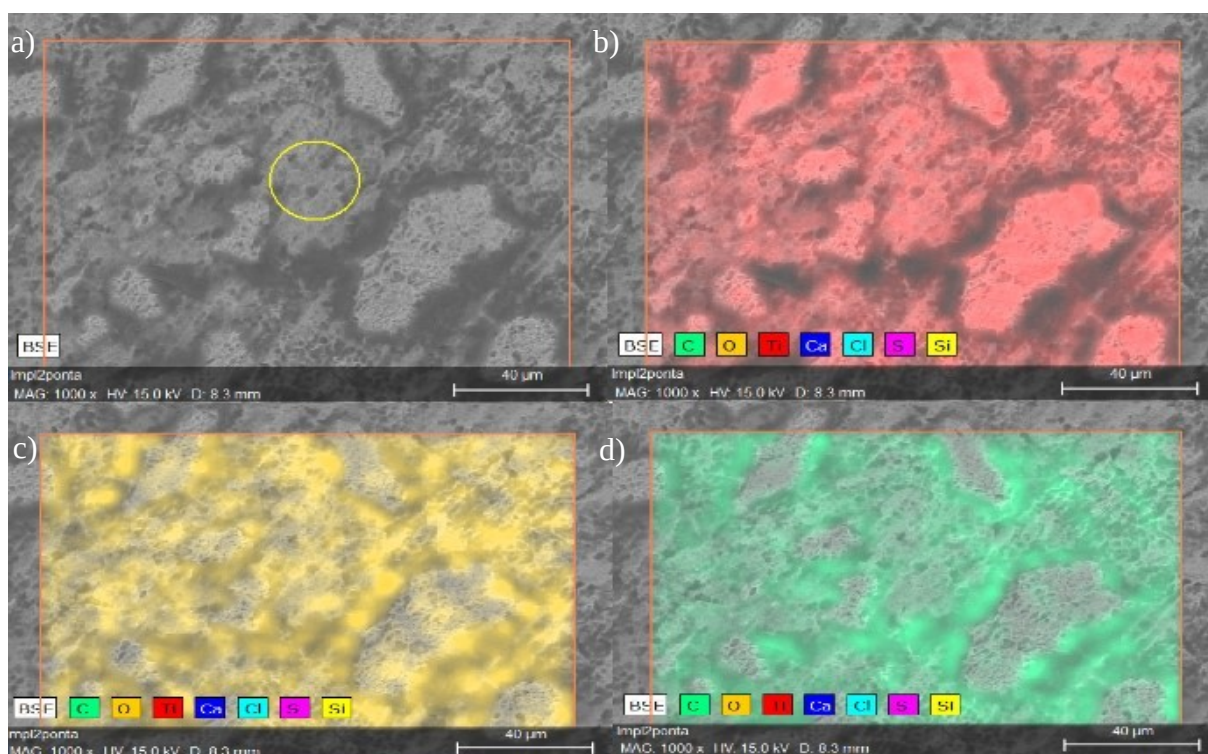


Figura 14 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 2, região apical: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.

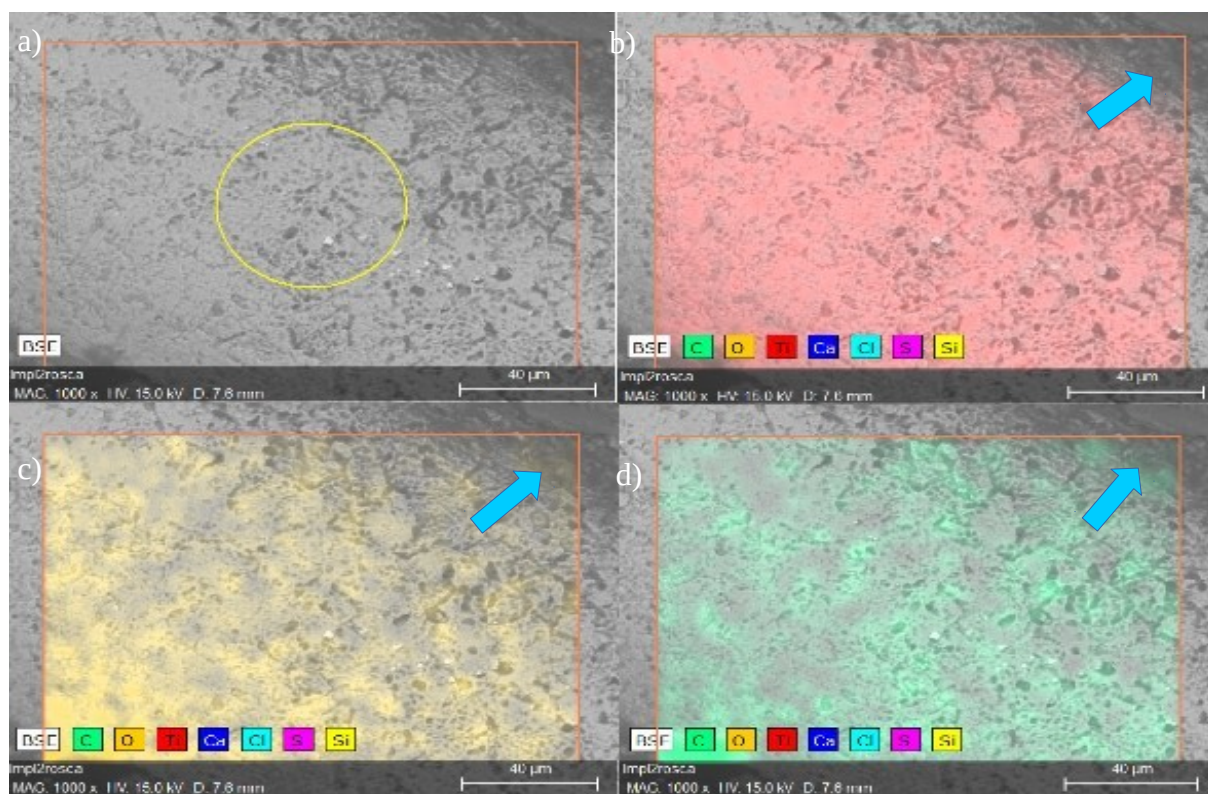


Figura 15 - Distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do implante 2, região de rosca: a) Imagem obtida com MEV, b) titânio, c) oxigênio, d) carbono.

As concentrações de Ti e O encontradas foram compatíveis com os valores disponíveis na literatura, contudo a concentração de carbono foi maior que a reportada na bibliografia, sugerindo que a exposição prolongada à atmosfera e a ausência de cuidados no manuseio são causas de incorporação deste elemento.

Quando comparamos a concentração de titânio obtida por EDS com os estudos que utilizam XPS, fica evidente que não existe compatibilidade entre as técnicas, com o valor máximo de concentração reportado igual a 35,8% (Chrcanovic et al., 2012), sendo, em geral, menor que 20% (Morra e Cassinelli, 1997; Massaro et al., 2002; Morra et al., 2003) para implantes novos. Ao comparar os resultados obtidos com o valor reportado no trabalho de Mouhyi et al. (1998) a incompatibilidade fica ainda mais explícita: o autor encontrou uma concentração de 0,1% para o titânio, valor muito menor que o nosso intervalo de 26,43% a 55,48%.

4.2 XPS

Os elementos identificados nas medidas dos implantes antes e depois da erosão com íons de argônio (Ar^+), acompanhado das respectivas energias de ligação, estão mostrados nas tabelas 2 e 3. Os elementos com maior concentração, nos dois implantes estudados, antes da erosão, foram C 1s e O 1s. Depois da erosão com Ar^+ , os elementos mais intensos foram C 1s, O 1s e Ti 2p. A concentração atômica relativa dos elementos presentes no implante 1 é apresentada na tabela 4, e do implante 2 na tabela 5. Os espectros não foram apresentados devido a problemas de formatação (os originais são muito grandes, perdendo informação quando reduzidos).

O implante 1 apresentou concentração de titânio na superfície, antes da erosão com Ar^+ . Analisando a tabela de energia de ligação no apêndice B, há indícios de que o titânio encontrado esteja na forma de dióxido de titânio (TiO_2 , energia de ligação igual a 458,7 eV). O resultado encontrado (458,97 eV) foi compatível com o valor da literatura (458.67 ± 0.14 eV – Chrcanovic et al., 2012; e 458.7 ± 0.3 eV – Kang et al., 2009). Após a erosão de Ar^+ , a energia do pico de titânio encontrado sofreu um deslocamento de aproximadamente 4 eV, entrando na faixa do TiO (Apêndice B; Kang et al., 2009) e do Ti metálico (Chrcanovic et al., 2012). Como a espessura de óxido de titânio varia entre 1 e 20 nm (Tripplet et al.,

2003) e a menor erosão foi de 1 μm , assumimos que o titânio encontrado na profundidade não esteja ligado a outros elementos. O deslocamento do pico de titânio sugere que a camada de óxido é menor que 1 μm , condizente com o valor encontrado na literatura.

Não houve mudança significativa na energia de ligação de outros elementos antes e depois da erosão de Ar^+ .

Tabela 2 - Energia de ligação dos elementos presentes no implante 1.

Implante 1	Região 1			Região 2		
	Antes do Ar^+	EA 1 μm	EA 2 μm	Antes do Ar^+	EA 1 μm	EA 2 μm
Elemento	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)
Titânio	458,97	454,82	455,01	-	454,46	454,27
Carbono	284,79	285,03	285,13	284,74	284,87	284,74
Oxigênio	531,77	531,84	531,96	531,87	531,36	531,45
Cromo	-	-	-	-	-	577,85
Silício	102,00	-	101,74	101,92	-	-
Cloro	-	-	199,41	-	199,60	-
Nitrogênio	399,25	399,26	399,51	399,31	399,32	398,20
Sódio	1071,03	1072,23	1072,13	-	1072,19	-

EA, erosão de argônio; EL, energia de ligação. Valores de largura à meia altura (FWHM) variando entre 2,02 e 5,15 eV, exceto para o cromo, com 9,04 eV.

Tabela 3 - Energia de ligação dos elementos presentes no implante 2 antes e depois da erosão com íons de argônio.

Implante 2	Região 1			Região 2		
	Antes do Ar^+	EA 1 μm	EA 2 μm	Antes do Ar^+	EA 1 μm	EA 2 μm
Elemento	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)	EL (eV)
Titânio	-	455,05	454,8	-	455,40	454,90
Carbono	284,82	285,04	284,98	284,85	285,13	285,05
Oxigênio	531,78	531,70	531,4	531,94	532,19	531,96
Cálcio	347,20	347,87	-	-	349,00	348,15
Silício	102,06	-	-	102,06	-	-
Cloro	-	199,35	199,75	-	199,72	199,32
Nitrogênio	-	399,40	399,18	399,28	399,81	399,57
Sódio	-	1072,36	1072,51	-	1072,99	1072,43
Enxofre	-	-	-	-	164,10	163,32

EA, erosão de argônio; EL, energia de ligação. Valores de largura à meia altura (FWHM) variando entre 1,13 e 5,11 eV, exceto para o cálcio, com 7,22 eV.

No implante 1, os elementos presentes em maior concentração antes da erosão de Ar^+ nas regiões 1 e 2, respectivamente, foram carbono (79,39% e 78,53%), oxigênio (12,51% e 12,88%) e silício (4% e 7,14%), essa proporção foi

mantida no implante 2: carbono (84,29% e 79,21%), oxigênio (10,17% e 12,28%) e silício (4,47% e 7,43%).

Observou-se que a concentração de carbono aumentou com a profundidade na região 1 do implante 1 e na região 2 do implante 2, sugerindo áreas de *bulks*. Na região 1 do implante 2, concentração de carbono manteve-se praticamente constante após a erosão com Ar⁺. Já na região 2 do implante 1, ocorreu queda na concentração de C com o aumento da profundidade analisada, conforme esperado.

A concentração de titânio na região 1 do implante 1 variou com a profundidade, primeiro sofrendo aumento, seguido de decréscimo. Na região 2, a concentração de titânio aumentou em cerca de 15% a cada erosão. No caso do implante 2, houve aumento sutil da concentração de Ti com a profundidade em ambas as regiões analisadas. Esses resultados podem ser associados à presença dos *bulks* de carbono.

A concentração de oxigênio sofreu aumento apenas na região 2 do implante 1, onde há queda na concentração de carbono.

A presença de cromo, apenas detectado na região 2 do implante 1, provavelmente por sua baixa intensidade, foi assinalada como duvidosa pelo software de análise, devendo portanto ser desconsiderada.

A incorporação de silício foi verificada apenas antes da erosão com Ar⁺ (em três das quatro regiões estudadas), indicando se tratar de um contaminante de superfície. Contudo, foi verificada a presença de Si com concentração de 1,72% após a erosão de 2 µm na região 2 do implante 1. Assim sendo, não é possível afirmar qual é a profundidade contaminada com este elemento.

Só houve detecção de cloro após a erosão com íons de Ar. A incorporação deste elemento, na literatura, está associada a processos de limpeza, mas neste caso o Cl deveria ter sido detectado apenas na superfície. Para entender este dado, mais medidas específicas seriam necessárias.

O nitrogênio esteve presente em três das quatro análises feitas com os implantes antes da erosão, com aumento de concentração com a profundidade. De acordo com a literatura, a incorporação de nitrogênio deve-se ao ataque ácido, exposição à atmosfera, contaminação por contato com amônia ou uso de solventes e autoclaves. Novamente, segundo esta explicação, a maior concentração de nitrogênio deveria estar presente nas camadas superficiais mais externas, ao contrário do que foi verificado nos implantes analisados.

Não houve detecção de sódio antes da erosão com Ar⁺ no implante 2, sugerindo que este elemento não é contaminante de superfície. Não houve relação da detecção de sódio com a profundidade no implante 1.

Cálcio foi detectado no implante 2. Na região 1, não houve variação significativa da concentração antes e depois de erosão de 1 µm de Ar⁺ e após a erosão de 2 µm de Ar⁺ não houve detecção de Ca. Estes resultados, somados à baixa concentração de titânio detectada na profundidade para este implante, sugerem a presença de revestimento de cálcio no implante 2. Por outro lado, a concentração de cálcio aumentou com a profundidade analisada na região 2. Sendo assim, não é possível afirmar que há presença de revestimento neste implante, a menos que o revestimento não seja homogêneo.

Após a erosão de Ar⁺ na região 2 do implante 2, houve detecção de enxofre. A presença deste contaminante não pode ser explicada a partir dos resultados.

Tabela 4 - Concentração atômica dos elementos presentes no implante 1 antes e depois da erosão com íons de argônio.

Implante 1	Região 1			Região 2		
	Antes do Ar ⁺ Conc. At. (%)	EA 1µm Conc. At. (%)	EA 2µm Conc. At. (%)	Antes do Ar ⁺ Conc. At. (%)	EA 1µm Conc. At. (%)	EA 2µm Conc. At. (%)
Titânio	0,45	7,42	3,94	-	15,27	32,65
Carbono	79,39	80,74	82,34	78,53	65,91	46,00
Oxigênio	12,51	7,00	7,18	12,88	13,82	14,81
Cromo*	-	-	-	-	-	2,81
Silício	4,00	-	1,72	7,14	-	-
Cloro	-	-	0,74	-	0,83	-
Nitrogênio	2,98	4,37	3,74	1,46	3,61	3,74
Sódio	0,67	0,47	0,34	-	0,57	-
Total	100,00	100,00	100,00	100,01	100,01	100,01

EA, erosão de argônio; Conc. At., concentração atômica. Cromo*, atribuída concentração duvidosa pelo software, relacionada a sinal baixo. Incerteza da concentração de 0,1% para todos os elementos.

Tabela 5 - Concentração atômica dos elementos presentes no implante 2 antes e depois da erosão com íons de argônio.

Implante 2	Região 1			Região 2		
	Antes do Ar+	EA 1µm	EA 2µm	Antes do Ar+	EA 1µm	EA 2µm
Elemento	Conc. At. (%)	Conc. At. (%)	Conc. At. (%)	Conc. At. (%)	Conc. At. (%)	Conc. At. (%)
Titânio	-	1,96	4,76	-	0,42	1,19
Carbono	84,29	86,72	84,29	79,21	86,63	85,99
Oxigênio	10,17	5,69	5,88	12,28	4,92	4,12
Cálcio	1,07	1,21	-	-	0,97	1,16
Silício	4,47	-	-	7,43	-	-
Cloro	-	0,75	0,97	-	0,85	0,75
Nitrogênio	-	3,37	3,85	1,08	5,06	5,66
Sódio	-	0,31	0,35	-	0,64	0,59
Enxofre	-	-	-	-	0,50	0,54
Total	100,00	100,01	100,00	100,00	100,0	100,00

EA, erosão de argônio; Conc. At., concentração atômica. Incerteza da concentração de 0,1% para todos os elementos.

4.3 XRD

Os difratogramas obtidos para as amostras de implantes são representados nas figuras 16 e 17. Os picos exibidos, encontrados automaticamente pelo software fornecido pelo fabricante do equipamento, foram associados ao titânio, o que indica que os implantes testados são feitos de titânio comercialmente puro. Alguns picos estão fora do padrão de Ti (picos em azul sem correspondência em vermelho), isso se deve a interferência da morfologia das amostras, já que estas foram analisadas em suportes adaptáveis, gerando picos que não são originários dos implantes (já havia sido medido um espectro de *background*, mas este não foi fornecido pelo laboratório).

O fato de não haver indícios de outros materiais não exclui a presença deles, mas indica que os materiais encontrados pelo método de EDS encontram-se próximos à superfície, constituindo uma pequena fração da região avaliada ou são amorfos em grande parte, não sendo possível detectá-los com XRD. No caso de camadas muito finas de superfície o XRD apenas apresenta o sinal do substrato enquanto as técnicas de XPS e EDS são muito mais sensíveis à composição química de superfície (analisando profundidades da ordem de poucos nanômetros, comparadas aos cerca 0,5 µm analisados pelo XRD com fonte de Cu K α).

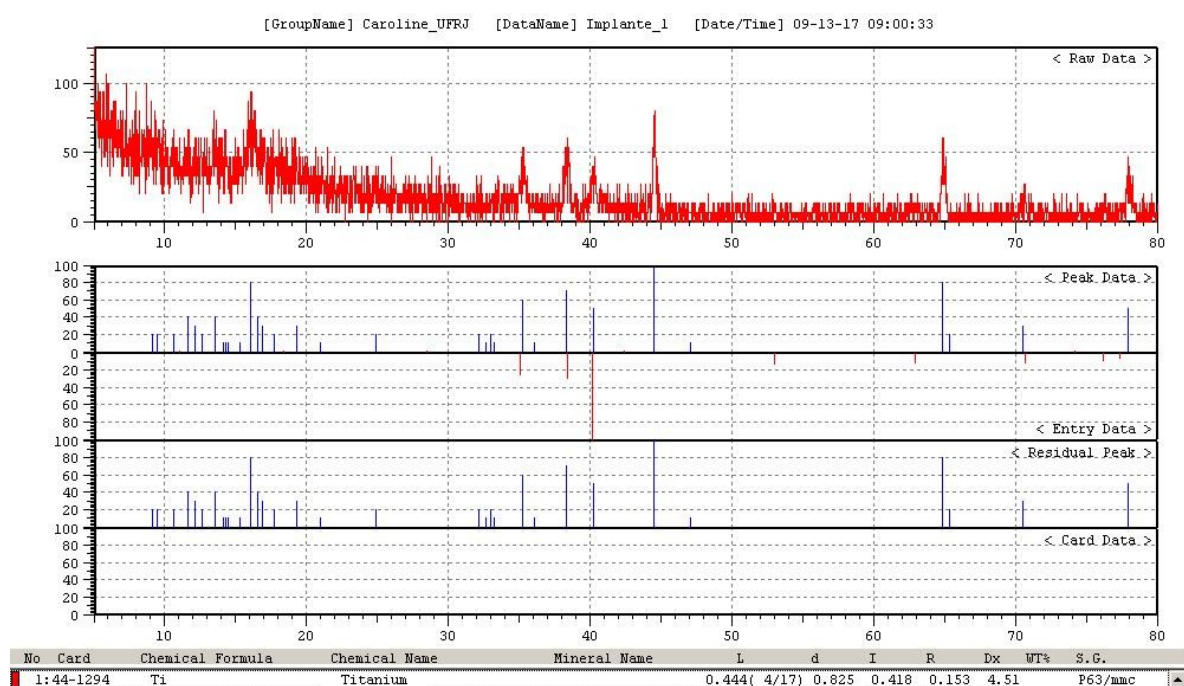


Figura 16 - Padrão de difração da amostra denominada Implante 1.

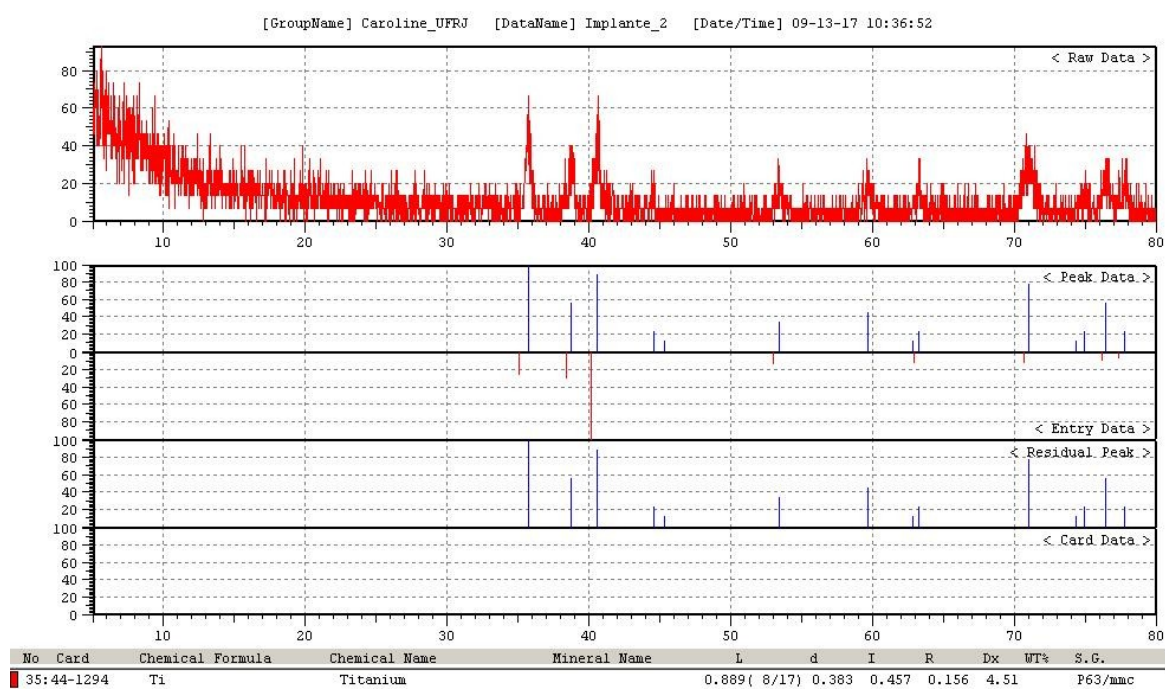


Figura 17 - Padrão de difração da amostra denominada Implante 2.

5 Conclusão

A partir da revisão bibliográfica, fica evidente a carência de padronização nos estudos de caracterização química de implantes dentários, tanto nas técnicas, quanto na metodologia de análise: as técnicas utilizadas para a caracterização química foram XPS, AES, EDS, XRD, entre outras. Ao utilizar a técnica de XPS, a maioria dos autores optou por fonte de Al $K\alpha$ monocromática, mas houve autores que utilizaram fonte policromática ou fonte de Mg $K\alpha$. Na mesma técnica, a região analisada no implante foi a de rosca, com especificações limitadas a “meio” e “aleatório” ou entre a segunda e a terceira, em muitos casos a região não foi especificada. A manipulação dos implantes foi referida como “cuidadosa” em muitos casos, em outros, não foi citada. O diâmetro da região analisada variou de centenas de micrômetros até um milímetro, ou não foi especificado. A erosão com íons de argônio, quando houve, foi de três segundos ou trinta minutos. Estas inconsistências ocorreram no uso da mesma técnica, havendo outras discordâncias nos parâmetros utilizados com outras técnicas, tornando inconclusiva a comparação entre os resultados.

As medidas realizadas com EDS indicam diferentes concentrações químicas a depender da região analisada, sugerindo que os resultados são influenciados por esse parâmetro. As concentrações de carbono encontradas com essa técnica nos implantes descartados são maiores que os valores reportados na literatura para implantes novos, indicando que a incorporação deste elemento deve-se à manipulação das amostras e ao tempo de exposição dos implantes à atmosfera.

Os resultados com XPS indicam regiões de aglomeração de átomos de carbono, esses aglomerados podem ser responsáveis pela baixa concentração de titânio detectada em camadas mais internas da superfície. Duas regiões de análise do mesmo implante apresentaram valores de concentração incompatíveis para um mesmo elemento, apontando necessidade de varredura

A análise com XRD identificou apenas a presença de titânio nas amostras, o que sugere que os elementos contaminantes estão presentes apenas na superfície ou estão dispostos em estruturas amorfas. Por este motivo, a técnica de XRD se mostrou mais adequada para a investigação do material de substrato do implante.

Este trabalho torna claro que cada processo é conveniente para uma aplicação específica e que existe a necessidade de se executar testes nesse sentido para estabelecer um protocolo de análise, visando a melhor compreensão dos parâmetros de superfície. Existem muitas pesquisas para o desenvolvimento de melhorias na osseointegração e para a investigação das características dos implantes, mas sabe-se muito pouco como os parâmetros se relacionam para o sucesso do implante. Isto revela a necessidade de implementar investigações aprofundadas sobre as causas e consequências das contaminações químicas na superfície dos implantes.

O próximo passo do grupo será desenvolver uma metodologia de análise que possa ser validada e reproduzida, com um número maior de implantes dentários novos, de marcas distintas, com diferentes tratamentos de superfície.

Referências

- ABRAHAM, Celeste M. *Suppl 1: A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments*. The open dentistry journal, v. 8, p. 50, 2014.
- ALBREKTSSON, T. et al. *Osseointegrated titanium implants: requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man*. Acta Orthopaedica Scandinavica, v. 52, n. 2, p. 155-170, 1981.
- ALBREKTSSON, T.; JOHANSSON, C. *Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration*. European Spine Journal, v. 10, p. S96-S101, 2001.
- BRANEMARK, Per-Ingvar. *Osseointegration and its experimental background*. The Journal of prosthetic dentistry, v. 50, n. 3, p. 399-410, 1983.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. Coordenação Nacional de Saúde Bucal. *SB Brasil 2010: Pesquisa Nacional de Saúde Bucal. Resultados principais*. Brasília: Ministério da Saúde; 2011.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017. Sistema de Informações Ambulatoriais – SIA/SUS. Disponível em: <www.datasus.gov.br>. Acesso em 23 nov. 2017.
- BROUWER, Peter. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. PANalytical BV, 2006.
- CASTILHO, G. A. A.; MARTINS, M. D.; MACEDO, W. A. A. *Surface characterization of titanium based dental implants*. Brazilian Journal of Physics, v. 36, n. 3B, p. 1004-1008, 2006.
- CHRCANOVIC, B. R.; PEDROSA, A. R.; MARTINS, M. D. *Chemical and topographic analysis of treated surfaces of five different commercial dental titanium implants*. Materials Research, v. 15, n. 3, p. 372-382, 2012.
- EGITO, M. L.; GONÇALVES, O. D. *Desenvolvimento da metodologia para análise química da composição de implantes por técnicas de fluorescência de Raios-X*. 2017.

EHRENFEST, D. M. D. et al. *Classification of osseointegrated implant surfaces: materials, chemistry and topography*. Trends in biotechnology, v. 28, n. 4, p. 198-206, 2010.

EHRENFEST, D. M. D. et al. *Identification card and codification of the chemical and morphological characteristics of 14 dental implant surfaces*. Journal of Oral Implantology, v. 37, n. 5, p. 525-542, 2011.

ERMIRICH, Martin; OPPER, Detlef. *XRD for the analyst: getting acquainted with the principles*. PANalytical, 2013.

HÜFNER, Stephan. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

KANG, B-S. et al. *XPS, AES and SEM analysis of recent dental implants*. Acta biomaterialia, v. 5, n. 6, p. 2222-2229, 2009.

KHAN, Faiz M.; GIBBONS, John P. *Khan's the physics of radiation therapy*. Lippincott Williams & Wilkins, 2014.

KLAUBER, C.; LENZ, L. J.; HENRY, P. J. *Oxide thickness and surface contamination of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis: a preliminary report*. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, v. 5, n. 3, 1990.

LE GUÉHENNEC, L. et al. *Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration*. Dental Materials, v. 23, n. 7, 844-854, 2007.

MASSARO, C. et al. *Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: chemical composition*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 13, n. 6, p. 535-548, 2002.

MENDONÇA, G. et al. *Advancing dental implant surface technology—from micron-to nanotopography*. Biomaterials, v. 29, n. 28, p. 3822-3835, 2008.

MORRA, M. et al. *Surface chemistry effects of topographic modification of titanium dental implant surfaces: 1. Surface analysis*. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, v. 18, n. 1, 2003.

MORRA, M.; CASSINELLI, C. *Evaluation of surface contamination of titanium dental implants by LV-SEM: comparison with XPS measurements. Surface and interface analysis*, v. 25, n. 13, p. 983-988, 1997.

MOUHYI, J. et al. *An XPS and SEM evaluation of six chemical and physical techniques for cleaning of contaminated titanium implants. Clinical oral implants research*, v. 9, n. 3, p. 185-194, 1998.

MURPHY, M. et al. *Toward optimizing dental implant performance: Surface characterization of Ti and TiZr implant materials. Dental Materials*, v. 33, n. 1, p. 43-53, 2017.

PECK, Mogammad Thabit; CHRCANOVIC, B. R. *Chemical and Topographic Analysis of Eight commercially Available Dental Implants. The journal of contemporary dental practice*, v. 17, n. 5, p. 354-360, 2016.

SETH, S., KALRA, P. *Effect of Dental Implant Parameters on Stress Distribution at Bone-Implant Interface. International Journal of Science and Research*, v. 2, n. 6, 121-124, 2013.

SHIMADZU. *XRD-6000 Shimadzu X-ray Diffractometer*. Japão, 24 p., [200-?]. Disponível em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/xray/xrd-6000.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

SUBRAMANI, K. et al. *Biofilm on Dental Implants: A Review of the Literature. The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 24, n. 4, 616-626, 2009.

TAVARES JUNIOR, C. R. F. et al. *Contaminação química superficial de implantes osseointegrados: estágio atual*. 2002.

THAUHATA, L. et al. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. IRD/CNEN, 344p., Rio de Janeiro, 2014.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. *Learn XPS: Analysis of Surfaces and Thin Films*, 2013-2017. Disponível em: <<https://xpssimplified.com/whatisxps.php>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

TRIPLETT, R. G. et al. *Implant materials, design, and surface topographies: their influence on osseointegration of dental implants. Journal of long-term effects of medical implants*, v. 13, n. 6, 2003.

VIDYASAGAR, L.; APSE, P. *Dental implant design and biological effects on bone-implant interface*. Stomatologija, v. 6, n. 2, p. 51-4, 2004.

WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. *Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review*. Clinical oral implants research, v. 20, n. s4, p. 172-184, 2009.

YAMAGAMI, A. et al. *Ultra-structural evaluation of an anodic oxidated titanium dental implant*. Dental materials journal, v. 33, n. 6, p. 828-834, 2014.

Apêndice A – Fenômenos Físicos

A.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Ao interagir com a matéria, raios-X com uma determinada intensidade I_0 podem ser atenuados, absorvidos e espalhados. A intensidade I transmitida depende da intensidade incidente I_0 , do coeficiente de atenuação μ do material absorvedor e do caminho percorrido pela radiação no material x :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

O coeficiente de atenuação de um material depende de seu número atômico (Z), sua densidade (ρ) e da energia da radiação incidente.

A atenuação do feixe de fótons pelo material é causada por cinco tipos de interação: fotodesintegração (este tipo de interação, entre fótons e núcleos só é relevante para energias muito altas do feixe, maiores que 10 MeV), efeito fotoelétrico, espalhamento coerente, espalhamento incoerente e produção de pares (Khan and Gibbons, 2014).

Efeito Fotoelétrico: Utilizado nas técnicas de XPS, é o fenômeno no qual o fóton é absorvido pelo átomo e, como resultado, um elétron orbital é ejetado (Thauhata et al., 2014). Neste processo, toda a energia do fóton incidente ($h\nu$) é transferida para o elétron ejetado (chamado agora de *fotoelétron*), que é liberado com energia cinética T dada por

$$T = h\nu - E_b \quad (2)$$

onde E_b é a energia de ligação do elétron. Este tipo de interação pode ocorrer com elétrons da camada K, L, M ou N. Após a ejeção do elétron, é criada uma vacância na camada, deixando o átomo em um estado excitado, esta vacância pode ser preenchida por um elétron orbital de camada externa com a emissão de um raio-X característico; outra possibilidade é a emissão de elétrons de Auger, que ocorre quando a energia liberada como resultado do preenchimento de vacância por um elétron é cedida para outro elétron em uma camada mais externa, ejetando-o (Khan and Gibbons, 2014; Attix, 1986). A figura 18 é uma representação do efeito fotoelétrico e suas emissões subsequentes.

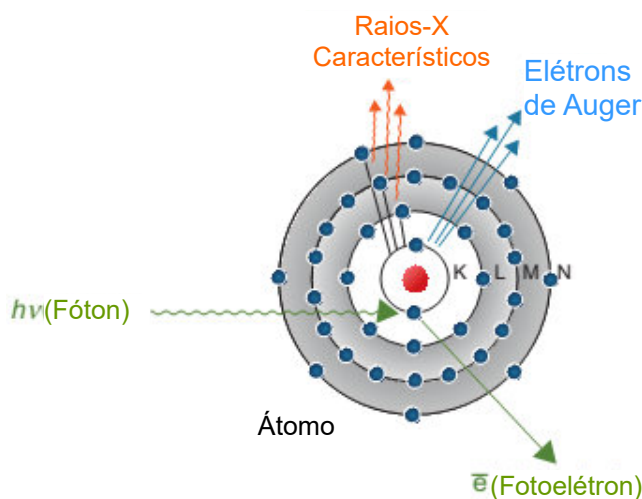


Figura 18 - Efeito Fotoelétrico.
Modificado de Khan: The Physics of Radiation Therapy.

Espalhamento Coerente (ou Rayleigh) é a base para a difração de raios-X (Ermrich and Oppen, 2013). Este processo é chamado de coerente porque o fóton é espalhado pela ação do átomo como um todo. O evento é elástico no sentido de que o fóton não perde sua energia e o átomo se move apenas o suficiente para que haja conservação de momento. O fóton é espalhado em um ângulo pequeno, dependente do número atômico do material espalhador e de sua energia (Attix, 1986).

Efeito Compton: o fóton de energia $h\nu$ colide com um elétron de camadas externas (considerado livre e estacionário). Após a colisão, o fóton é espalhado em um ângulo ϕ com energia $h\nu'$, menor que a energia inicial e o elétron é espalhado em um ângulo θ com energia $T = h\nu - h\nu'$. A energia cinética do elétron depende do ângulo de espalhamento do fóton, de acordo com a equação 3:

$$T = h\nu - \frac{h\nu}{1 + (h\nu/m_0c^2)(1 - \cos\phi)} \quad (3)$$

Onde m_0c^2 é a energia de repouso do elétron, com valor igual a 511 keV (Attix, 1986).

Produção de raios-X característicos: Este efeito é usado em análises por fluorescência de raios-X (XRF) para a determinação de concentrações de elementos

na amostra. Em análises por difração de raios-X (XRD) este é um efeito indesejado por criar uma radiação de fundo (Ermrich and Oppen, 2013; Brouwer, 2010).

A transição de um elétron para um estado menos excitado, ou seja, de uma determinada camada para uma camada mais interna, origina um fóton com energia igual à diferença de energia entre as camadas; essa transição pode se dar por meio de desexcitação da eletrosfera alterada por eventos nucleares (captura eletrônica e conversão interna) ou por interação com partículas externas (fótons ou elétrons). Nos concentraremos no segundo caso. As transições eletrônicas que originam os raios-X característicos estão ilustradas nas figuras 19 e 20.

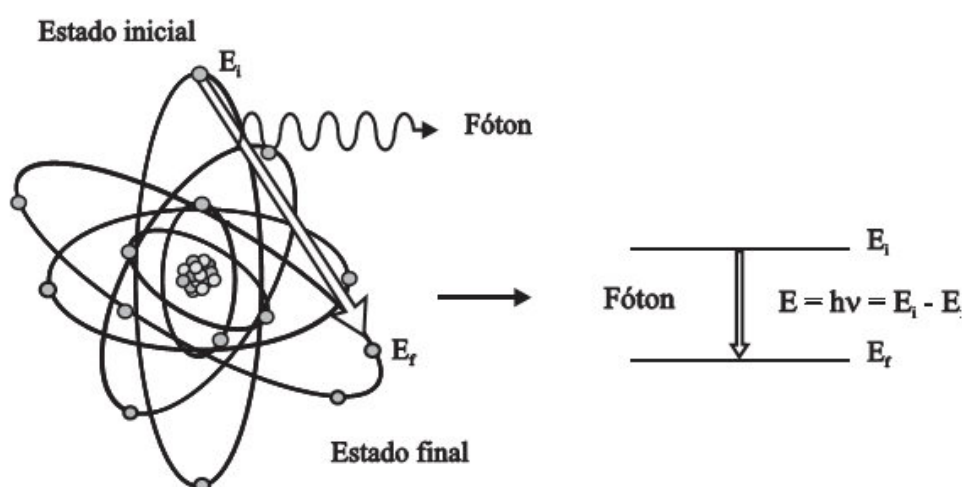


Figura 19 - Representação de uma transição eletrônica, resultando na emissão de Raio-X característico.

Os raios-X característicos são dependentes dos níveis de energia da eletrosfera, portanto seu espectro de emissão é discreto. Por se tratar de um fenômeno que ocorre com energia da ordem da energia de ligação dos diversos níveis da eletrosfera, as energias de emissão deste tipo de radiação variam de alguns eV a dezenas de keV (Thauhata et al., 2014).

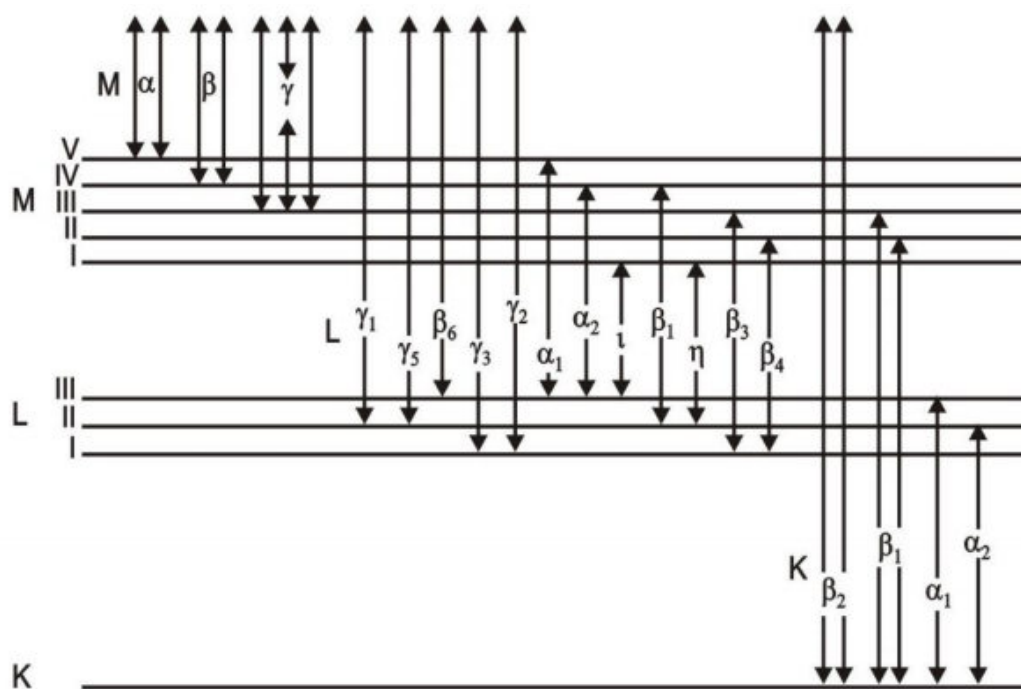


Figura 20 - Raios-X característicos originados nas transições entre níveis e subníveis eletrônicos.

A.2 Interação de Elétrons com a Matéria

As interações que causam perda de energia de elétrons são excitação, ionização, e produção da radiação de freamento. Por se tratar de partículas leves, os elétrons possuem trajetória irregular no material podendo, inclusive, ser defletidos para a direção de origem (Thauhata, 2014), conforme ilustrado na figura 21.

Excitação: Interação onde elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem a energia excedente sob a forma de luz ou raios-X característicos.

Ionização: Interação onde elétrons são removidos dos orbitais pelas radiações, resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorrem quebra de ligações químicas.

Radiação de freamento: Elétrons acelerados, ao interagir com a matéria, podem converter uma parte de sua energia de movimento, cerca de 5%, em radiação eletromagnética. Esta radiação, denominada de raios-X de freamento, é o resultado da interação entre os campos elétricos da partícula incidente, do núcleo e

dos elétrons atômicos. Ocorre com maior probabilidade na interação de elétrons com átomos de número atômico elevado. Devido ao mecanismo e ao ângulo aleatório de saída da partícula após a interação, a energia convertida em raios-X é imprevisível, com valor variando de zero até um valor máximo, igual à energia cinética da partícula incidente.

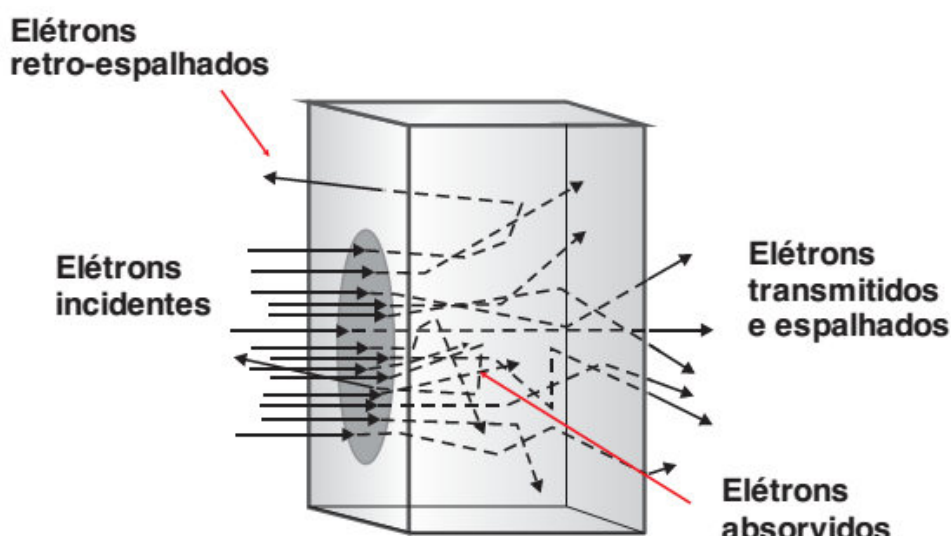


Figura 21 - Espalhamento de elétrons em um meio.

A taxa de perda de energia de partículas carregadas ao longo de uma trajetória elementar dx pode ser expressa por:

$$S = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} \cdot N \cdot B \quad (4)$$

Onde

$$B = Z \left[\ln \frac{m_0 v^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (5)$$

- B = v/c ;
- c = velocidade da luz;
- e = carga do elétron;
- v = velocidade da partícula;
- N = átomos/cm³ do material absorvedor;
- z = carga da partícula incidente;
- Z = número atômico do material absorvedor;
- I = potencial de excitação e ionização, médio; e
- m_0 = massa de repouso da partícula.

A relação $S = dE/dx$ é denominada *poder de freamento linear* (*linear stopping power*) e possui dois componentes principais, um devido a perdas por colisões e outro devido a radiação de freamento (Attix, 1986).

A.3 Lei de Bragg

Como consequência do arranjo regular dos átomos em materiais sólidos, espalhamento coerente de raios-X nestas estruturas resulta em interferência construtiva em certos ângulos bem definidos. Este efeito é similar à conhecida difração de luz visível em grades com espaçamento em escala nanométrica, próxima ao comprimento de onda da luz. Um cristal pode ser considerado uma grade tridimensional com espaçamento de poucos Ångstroms, e os efeitos de difração podem ser observados quando o comprimento de onda do fóton de raio-X incidente é de tamanho similar ao espaçamento.

Em 1913 W.H. Bragg e W.L. Bragg descreveram a difração e interferência de raios-X em um cristal como reflexões nos planos atômicos da estrutura cristalina. As posições de reflexões são calculadas usando a diferença de caminho ótico $2s$, com $s = d \sin\theta$, entre dois raios refletidos na vizinhança dos espaços interplanares. Assim como ocorre com a luz visível, os máximos são produzidos para múltiplos inteiros de λ . A lei de Bragg é expressa na equação 6 e representada na figura 22:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

d = espaço interplanar;

θ = ângulo de Bragg;

n = ordem da interferência, $n = 1, 2, 3, \dots$;

λ = comprimento de onda.

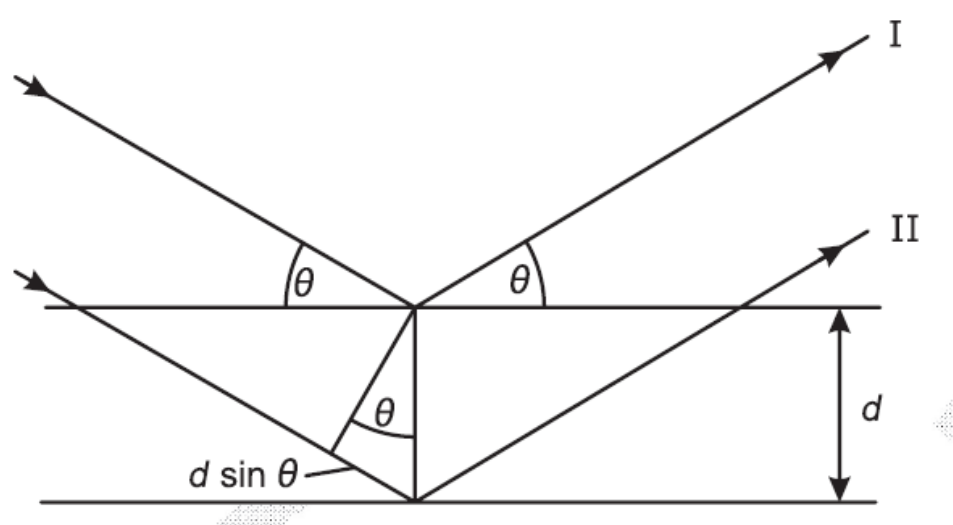


Figura 22 - Representação da Lei de Bragg.

Apêndice B – Energia de Ligação em XPS

BE Lookup Table for Signals from Elements and Common Chemical Species

278.7 Sr	3p1	301.6 Mg	Auger	340.3 Pd	3d3	382.0 U	4f	412.7 Lu	4p1	460.2 Gd	Auger	515.0 Eu	Auger	560.0 Pd	3p1
279.0 Os	4s	305.0 Pr	4s	341.4 Ge	Auger	384.9 Ti	4d5	420.4 Ta	loss	462.5 Ta	4p1	515.6 V	2p	560.9 Ti	2s
280.1 Ru	3d5	305.5 K	loss	342.0 Th	4f5	386.0 Tm	4p1	421.6 Mo	loss	463.1 In	loss	515.9 V	2O3	562.8 Ta	4s
281.0 Ru	Niv Ox	307.2 Rh	3d5	343.0 Ho	4p1	388.0 U	4f5	423.3 W	4p3	464.0 Bi	4d3	517.1 V	2O5	565.0 Na	Auger
281.1 Ru	O2	308.5 Rh	Niv Ox	343.0 Zr	3p1	388.3 Se	Auger	424.5 N	loss	466.1 Ru	3p3	517.3 V	O2	567.0 Rn	4d3
282.2 Ru	3d	308.9 Rh	2O3	346.5 Pd	loss	389.8 K	loss	425.0 As	Auger	466.8 Nb	3s	518.5 Re	4p1	568.1 Cu	Auger
282.6 C	VC	308.9 Sr	loss	346.6 Ca	2p	390.3 Yb	4p1	425.0 Pb	3p3	468.0 As	Auger	519.0 Pt	Auger	570.9 Ga	Auger
282.9 C	NBC	309.4 Rh	3d	347.1 Ca	O	391.7 Ga	Auger	425.5 Te	loss	468.5 Tm	4s	519.6 Pt	4p3	572.5 Te	CdTe
283.0 C	TaC	310.4 Ge	Auger	347.2 Mg	Auger	391.7 Mg	Auger	429.6 Zr	3s	471.0 Os	4p3	519.7 V	2p1	572.9 Te	3d5
283.0 Sm	4p1	311.0 Tb	4p1	347.8 Ca	UHV Ox	393.8 Mo	3p3	433.0 Ge	Auger	471.5 Zn	Auger	521.3 Rh	3p1	573.0 Zn	Auger
284.0 Tb	Auger	311.1 Y	3p1	349.0 Sm	4s	393.8 Y	3s	434.3 Pb	4d3	473.0 Po	4d5	524.0 Na	Auger	573.6 Ag	3p3
284.2 Ru	3d3	311.9 Ir	4d3	353.0 Au	4d3	395.6 Tb	4s	436.0 Ho	4s	474.0 Se	Auger	524.8 Ge	Auger	574.1 Cr	B
284.5 C	HOPG	311.9 Rh	3d3	357.2 Sr	3s	397.0 N	CrN	437.3 Hf	4p1	474.7 In	loss	528.2 Sb	3d5	574.3 Cr	2p3
284.5 Se	Auger	312.5 Mg	Auger	357.9 Ge	Auger	397.1 N	AlN	437.8 Ca	2s	480.8 Yb	4s	529.4 O	Ag2O, NiO	575.0 Cr	2p
285.0 C	1s	313.0 C	loss	357.9 Mg	Auger	397.3 N	TiN	440.0 Bi	4d5	484.9 Sn	3d5	529.6 Sb	2O3	575.5 Cr	Niv Ox
285.4 C	C-OR	314.5 Pt	4d5	358.3 Hg	4d5	397.6 N	S3N4	443.6 Ge	Auger	486.3 Sn	O	529.8 O	MgO	575.6 Cr	2O3
286.0 Cl	loss	315.1 Se	Auger	358.6 Se	Auger	398.4 N	1s	443.8 In	3d5	486.4 Ga	Auger	530.5 O	NaOH	576.5 Te	O2
286.0 Tb	4p3	315.2 Ho	4p3	359.0 As	Auger	398.4 N	BN	444.3 In	2O3	487.3 Sn	O2	531.1 O	Al2O3	576.8 Cr	Niv Ox
287.0 C	C-Cl	319.5 Ar	2s	359.2 Lu	4p3	398.4 Sc	2p3	444.4 In	Niv Ox	488.4 Ru	3p1	531.1 Sb	2O5	577.0 Fr	4d5
287.8 C	C=O, C-F	320.0 Nd	4s	359.3 Zr	loss	399.8 Se	Auger	444.8 In	P fract	488.8 Ho	Auger	531.8 O	1s LiOH	577.0 Te	3d
288.9 C	COOR	320.8 Er	4p3	360.8 Nb	3p3	399.9 Tm	Auger	444.9 In	GAAs	490.5 W	4p1	532.3 Pd	3p3	577.2 Hg	4p3
289.0 Eu	4p1	321.2 K	loss	363.0 Eu	4s	400.6 Ta	4p3	445.0 Te	3p1	493.3 Sn	3d3	532.5 Ga	Auger	577.7 Cr	Niv Ox
289.0 Kr	3s	321.8 Rb	3s	363.6 Ga	Auger	401.0 Sc	2p	445.2 In	Niv OH	494.6 Zn	Auger	532.5 O	B2O3, SiO2	578.2 Ir	4p1
289.4 C	MCO3	322.0 U	5s	363.7 Dy	Auger	401.9 Sc	2O3	445.9 In	Niv CO3	494.8 Ir	4p3	532.6 Sb	3d	579.5 Cr	O3
290.0 Ce	4s	323.6 Mg	Auger	366.0 Er	4p1	402.2 N	H4	446.4 Re	4p3	496.3 Rh	3p3	532.9 O	HgO	579.8 Ge	Auger
290.6 Gd	4p1	326.8 Ge	Auger	366.8 Ag	2S	403.2 Sc	2p1	446.9 Pb	loss	497.1 Se	Auger	533.0 At	4d3	580.0 Cr	KCrO4
290.8 C	C-CO3, CF2	329.4 Zr	3p3	367.7 Ag	O	404.1 Cd	O	447.3 Ga	Auger	497.2 Sn	3d	533.8 Hf	4s	581.8 Zn	Auger
291.7 C	pi>pi*	331.0 Pm	4s	368.2 Ag	Ag, Ag2O	405.0 Cd	3d5	448.0 In	3d	497.4 Na	Auger	536.4 Na	Auger	583.3 Te	3d3
292.7 C	CF3	331.2 Pt	4d3	368.5 Mg	Auger	405.1 Cd	Te	450.3 Er	4s	498.0 Sc	2s	537.6 Sb	3d3	583.5 Cr	2p1
292.9 K	2p3 KX	332.0 Dy	4p1	370.0 Eu	Auger	405.4 Cd	Se, CO3	451.4 In	3d3	499.0 Sn	loss	541.0 Rn	4d5	586.2 Er	Auger
293.0 Os	4d3	332.3 Tm	4p3	371.0 Ag	3d	405.5 Ti	4d3	453.0 Se	Auger	500.0 Po	4d3	544.0 Tc	3s	586.9 Tm	Auger
294.0 Th	5s	333.0 Th	4f7	371.0 As	Auger	406.7 Cd	(OH)2	453.9 Ti	2p3	503.8 Ga	Auger	544.2 Sb	loss	588.9 Ga	Auger
295.0 K	2p	333.1 Mg	Auger	374.2 Ag	3d3	407.2 N	O3	454.3 Na	Auger	505.0 Mo	3s	546.3 Au	4p3	591.0 Ru	3s
295.6 Dy	4p3	334.0 Au	4d5	376.0 Gd	4s	408.0 Cd	3d	456.1 Ti	O	507.0 At	4d5	548.0 Os	4p1	593.6 W	4s
295.7 K	2p1	335.0 Pd	3d5	376.2 Nb	3p1	411.0 Tb	Auger	456.0 Ti	2p	507.5 Sn	loss	548.1 Cu	Auger	600.0 Gd	Auger
296.2 Ir	4d5	335.4 Pd	Niv Ox	377.2 K	2s	411.3 Mo	3p1	457.4 Ti	2O3	507.9 Lu	4s	552.4 Na	Auger	600.7 Te	loss
296.2 Se	Auger	337.0 Pd	O	377.3 U	4f7	411.7 Cd	3d3	458.0 As	Auger	512.1 V	2p3	553.2 O	loss	603.0 Fr	4d3
299.0 Ra	4f	337.5 Pd	3d	377.8 Hg	4d3	412.0 Pb	4d5	458.2 Ti	CaTiO3	513.2 Na	Auger	553.3 Sb	loss	603.0 Ra	4d5
299.2 Y	3p3	339.0 As	Auger	378.5 Hf	4p3	412.3 Ge	Auger	458.7 Ti	O2	513.5 Ga	Auger	557.1 Tb	Auger	604.0 Ag	3p1
300.6 Sr	loss	339.8 Yb	4p3	381.0 Mg	Auger	412.6 Dy	4s	460.0 Ti	2p1	513.9 Dy	Auger	558.5 Zn	Auger	609.1 Pt	4p1